

FORTSCHRITTE DER MINERALOGIE

Herausgegeben
von der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft
unter der Redaktion von
Dr. W. Kleber
Professor an der Humboldt-Universität Berlin

33. Band
(Jahrgang 1954)
Heft 1

Halbleiter

Von
F. STÖCKMANN, Darmstadt
Seite 1—111, mit 52 Figuren und 22 Tabellen im Text



STUTTGART 1954
E. SCHWEIZERBART'SCHE VERLAGSBUCHHANDLUNG
(NÄGELE u. OBERMILLER)

Fortschr. Min.	33	1	1—111	Stuttgart, Dezember 1954
----------------	----	---	-------	--------------------------

Die „Fortschritte der Mineralogie“ werden von der „Deutschen Mineralogischen Gesellschaft (e. V.)“ herausgegeben, deren Zweck es ist, Mineralogie, Kristallographie, Kristallchemie, Kristallphysik, Petrographie, Lagerstättenkunde und Geochemie in Lehre und Forschung zu fördern und die persönlichen und wissenschaftlichen Beziehungen der Mitglieder zueinander zu pflegen. Innerhalb der DMG besteht eine besondere „Sektion für Kristallkunde“. Mitglieder der DMG können alle Personen werden, die sich mit Mineralogie, Lagerstättenkunde und Geochemie oder verwandten Gebieten beschäftigen. Jedes Mitglied kann sich für Zugehörigkeit zur Sektion für Kristallkunde entscheiden.

Der Mitgliedsbeitrag, für den jeweils ein Jahresband der „Fortschritte“ geliefert wird, ist für das Geschäftsjahr 1954 auf DM 15.— (für Studenten auf DM 7.50) festgesetzt worden (Konto der DMG 1670 bei der Sparkasse Krefeld, Hauptzweigstelle Krefeld-Ürdingen, Postscheckkonto der Sparkasse: Köln 200 64).

Es ist beabsichtigt, die vergriffenen Bände 24 und 25 der Fortschritte für Mineralogie neu zu drucken, vorausgesetzt, daß genügend Bestellungen eingehen. Interessenten werden gebeten, Bestellungen direkt an Herrn Prof. Dr. F. Heide, Jena, Mineralogisches Institut der Universität, zu richten.

Halbleiter

Von F. STÖCKMANN, Darmstadt
Mit 52 Figuren und 22 Tabellen im Text

(Eingegangen am 26. XI. 1953.)

Inhaltsübersicht

	Seite
Vorbemerkung	2
§ 1. Die Einteilung der Festkörper nach ihrer elektrischen Leitfähigkeit	2
Grundsätzliches über Halbleiter	4
§ 2. Die Verteilung der Halbleiter unter den Elementen und Verbindungen	7
Elemente	7
Verbindungen	11
Einfluß der Bindungsart des Gitters	12
§ 3. Die Bedeutung der kristallographischen Fehlordnung für die Elektrizitäts- leitung in Halbleitern	15
a) Elemente	16
n- und p-Leitung (Überschuß- und Defektleitung)	17
b) Verbindungen	20
Stöchiometrische Unschärfen	21
Einbau von Fremdionen	23
§ 4. Einteilung der Halbleiter nach ihrem Fehlordnungstyp	25
Stör- und Eigenleitung	25
a) Elemente	28
b) Stöchiometrisch zusammengesetzte Verbindungen	30
c) Nichtstöchiometrisch zusammengesetzte Verbindungen	33
d) Verbindungen mit gitterfremden Bausteinen	38
Valenzhalbleiter	40
e) Organische Verbindungen	42
§ 5. Grundlagen der Elektronentheorie der Kristalle	44
a) Historischer Rückblick	44
b) Die Konzentration freier Elektronen	47
c) Die Abtrennarbeit	49
d) Die Elektronenbeweglichkeit	57
Homöopolare Kristalle	59
Heteropolare Kristalle	60
Geladene Störstellen	60
Neutrale Störstellen	61
Relaxationszeit	61
Die Beweglichkeit in Ge bei großen Feldstärken	62
e) Die Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von der Temperatur und der Konzentration der Störstellen	63
f) Halleffekt und Thermokraft	65

Heinrich

	Seite
§ 6. Der Kontakt zwischen Metallen und Halbleitern	68
Sperrschichten	68
Gleichrichter und Photoelemente	71
Das Analogon in Gasentladungen	73
Inversionsschichten	74
Laufzeitmessungen	75
Laufzeitmessungen in AgCl	76
Der Transistor	77
§ 7. Die Elemente der vierten Gruppe des periodischen Systems	80
Allgemeine Eigenschaften	80
Diskussion der verschiedenen Verfahren zur Beweglichkeitsmessung	84
Erzeugung von Fehlordnung durch Wärmebehandlungen und Kor-	
puskularstrahlen	86
Besonderheiten bei tiefen Temperaturen	87
Einfluß auf die optischen Eigenschaften	87
III-V-Verbindungen	90
§ 8. Zinkoxyd	92
Dunkelleitfähigkeit von nichtstöchiometrischem ZnO	92
ZnO mit Fremdionen	96
Einfluß auf die Oxydationsgeschwindigkeit	97
Lichtelektrische Leitung im ZnO	98

Vorbemerkung

Die Elektrizitätsleitung in nichtmetallischen Kristallgittern hat die Physiker schon seit vielen Jahren beschäftigt. Sie galt jedoch lange Zeit als sehr undankbar, weil die Messungen schlecht reproduzierbar und oft widerspruchsvoll waren. Erst seit den 30er Jahren, insbesondere aber im letzten Jahrzehnt bis in die Gegenwart hinein, sind wesentliche Fortschritte erzielt worden. Heute herrscht anscheinend über die Grundlagen der Leitungsvorgänge im großen und ganzen Klarheit. Das gilt sowohl für die elektrolytische Leitung wie auch für die Elektronenleitung, über die hier berichtet wird. Wenn auch die hier behandelten Fragen und die ganze Problematik vielleicht nicht unmittelbar zur Mineralogie im engeren Sinn gehören, so bin ich der Aufforderung des Herausgebers der „Fortschritte der Mineralogie“, an dieser Stelle über die Elektrizitätsleitung in Halbleitern zu berichten, doch gern nachgekommen. Denn einerseits ist die elektrische Leitfähigkeit der Kristalle ja tatsächlich ein wichtiges Teilgebiet der Kristallphysik, und andererseits gewinnt die Fehlordnung der Kristalle, die für die Elektrizitätsleitung in nichtmetallischen Gittern von geradezu entscheidender Wichtigkeit ist, auch in der Mineralogie selbst zur Erklärung der verschiedensten Kristalleigenschaften eine stets wachsende Bedeutung.

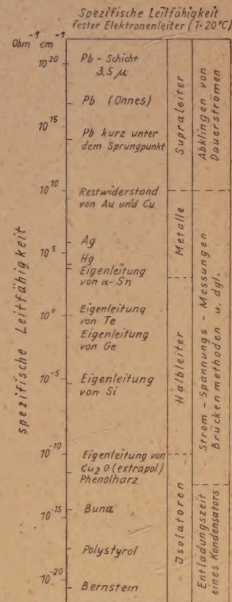
§ 1. Die Einteilung der Festkörper nach ihrer elektrischen Leitfähigkeit

Bei allen Elektrizitätsleitern muß man als Grenzfälle Ionen- und Elektronenleiter unterscheiden. Beispiele für beide Leitungsarten können in großer Anzahl für Gase, Flüssigkeiten und Festkörper angeführt werden. Das Kennzeichen der Ionenleitung ist die enge Kopplung des Stromflusses mit einem Materietransport gemäß dem FARADAY'schen Äquivalentgesetz.

Dagegen fehlt jeglicher Materietransport bei der Elektronenleitung. Bei den Festkörpern scheint Elektronenleitung grundsätzlich in jedem Stoff möglich zu sein. Das Auftreten der Ionenleitung ist dagegen im wesentlichen auf heteropolar gebundene Kristalle und Gläser beschränkt. Elektronen- und Ionenleitung können gemeinsam auftreten, im allgemeinen überwiegt jedoch eine Leitungsart erheblich.

Die spezifische Leitfähigkeit κ fester Elektronenleiter überdeckt einen außerordentlich großen Bereich, der nach unseren heutigen Kenntnissen mindestens 40 Zehnerpotenzen umfaßt. Das ist eine Spanne, die sonst nur noch bei einem Vergleich atomarer und astronomischer Größen auftritt¹⁾. Es ist darum üblich, die festen Elektronenleiter, nach der Größe ihrer spezifischen Leitfähigkeit geordnet, in 4 Gruppen einzuteilen (Tab. 1): Isolatoren, Halbleiter, metallische Leiter und Supraleiter. Nur der supraleitende Zustand kann scharf von den drei übrigen Gruppen abgetrennt werden, zwischen diesen drei bestehen dagegen stetige Übergänge, so daß eine Abgrenzung nur mit einer gewissen Willkür möglich ist.

Charakteristisch für die Metalle ist die große elektrische Leitfähigkeit und ursächlich damit verknüpft die große Wärmeleitfähigkeit, das starke Absorptionsvermögen für elektromagnetische Strahlungen aller Wellenlängen und der metallische Glanz. Silber, das am besten leitende Metall, besitzt eine spezifische Leitfähigkeit von $6,7 \cdot 10^5 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, als untere nicht scharf definierte Grenze der Metalle rechnet man Werte von der Größenordnung $10^3 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Die spezifische Leitfähigkeit der Metalle nimmt mit abnehmender Temperatur im allgemeinen zu, in einfachen Fällen proportional zu $1/T$. Gelegentlich kommen bei Legierungen auch geringe positive Temperaturkoeffizienten vor, aber auch in diesen Fällen bleibt die Leitfähigkeit bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt von beträchtlicher Größe. Schließlich ist das Auftreten von Supraleitung bei sehr tiefen Temperaturen nach unseren jetzigen Kenntnissen auf metallische Leiter beschränkt. Alle Bemühungen, auch bei einem Halbleiter Supraleitung zu erzeugen, haben bislang zu keinen überzeugenden Ergebnissen geführt. Bei dem mehrfach untersuchten Halbleiter PbS ist zwar Supraleitung gefunden worden [50, 89, 103], es läßt sich aber wohl immer noch nicht mit Sicherheit ausschließen, daß sie durch Fäden aus supraleitendem metallischem Blei in der nichtstöchiometrisch zusammengesetzten Verbindung vorgetäuscht wird.



Tab. 1

¹⁾ Hierzu drei Beispiele: 1. Durchmesser der Atomkerne $l_1 \approx 10^{-12} \text{ cm}$, größte gemessene Entfernung von Sternsystemen $l_2 \approx 10^9 \text{ Lichtjahre} \approx 10^{27} \text{ cm}$, $l_2/l_1 \approx 10^{39}$. 2. Laufzeit des Lichtes durch einen Atomkern $t_1 \approx 3,10^{-23} \text{ sec}$, Alter der Welt $t_2 \approx 10^{10}$ Jahre $\approx 3,10^{17} \text{ sec}$, $t_2/t_1 \approx 10^{40}$. 3. Masse des Elektrons $m_1 \approx 10^{-30} \text{ kg}$, Masse der Sonne $m_2 \approx 2,10^{30} \text{ kg}$, $m_2/m_1 \approx 10^{60}$.

Nach der Seite geringerer Leitfähigkeit folgen auf die Metalle die Halbleiter. Sie unterscheiden sich von den Metallen in erster Linie durch den positiven Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit. Als einfaches Grenzgesetz findet man oft eine exponentielle Abhängigkeit

$$\kappa = \kappa_0 \cdot \exp(-\varepsilon / 2kT). \quad (1)$$

Bis vor kurzem galt es als sicher, daß bei allen Halbleitern die Leitfähigkeit infolge des großen positiven Temperaturkoeffizienten bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt verschwindet. Neue Beobachtungen an Ge, einem typischen Halbleiter, deuten aber darauf hin, daß diese Annahme vielleicht nicht allgemein zutrifft. — In begrenzten Temperaturbereichen kann der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit auch negativ werden, wie bei den Metallen. Verschiedene Elemente, z. B. Si, Ge und Te, sind auf Grund dessen früher fälschlich zu den Metallen gerechnet worden. Andererseits ist aber der positive Temperaturkoeffizient auch kein eindeutiges Kennzeichen eines Halbleiters. Gewisse metallisch leitende Legierungen mit gleicher Temperaturabhängigkeit wurden bereits erwähnt. Aber auch bei den meisten festen Ionenleitern nimmt die Leitfähigkeit ebenfalls mit wachsender Temperatur zu, oft nach dem gleichen Exponentialgesetz wie bei den Halbleitern.

Eine experimentelle Entscheidung zwischen Ionen- und Elektronenleitung allein mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen ist darum nicht möglich. Eine notwendige Bedingung für Ionenleitung ist eine elektrolytische Zersetzung des Leiters gemäß dem FARADAY'schen Äquivalentgesetz. Darum kann nur eine Messung der Überführungszahlen einen Aufschluß über den elektrolytischen Anteil am Gesamtstrom geben²⁾. Es sei aber an das mit Recht immer wieder zitierte α -Ag₂S erinnert [175], das allerdings wohl als seltene Ausnahme zu gelten hat, aber trotzdem zur Vorsicht mahnt: Trotz scheinbarer Gültigkeit des FARADAY'schen Äquivalentgesetzes bei nicht zu großen Stromdichten ist es zweifellos ein elektronischer Halbleiter, die „Elektrolyse“ wird durch Sekundärprozesse vorgetäuscht.

Ein geringer Anteil von Ionenleitung läßt sich in vielen Stoffen nachweisen, die wegen des starken Überwiegens der Elektronenleitung zu den Halbleitern oder gar zu den metallischen Leitern gerechnet werden müssen. Erinnert sei nur an die Ionenwanderung in manchen Metallegierungen, sowie an das Wachsen von Anlaufsichten³⁾ auf Metallen und an die Formierung der Sperrschicht-Gleichrichter, denen ebenfalls ein Materietransport in den Halbleitern zugrunde liegt.

Man bezeichnete früher alle Stoffe mit geringer, aber noch leicht meßbarer Leitfähigkeit als Halbleiter, rechnete also auch die Ionenleiter, sowie chemisch schlecht definierte Stoffe wie Holz und dgl. zu den Halbleitern hinzu. Im Laufe der Zeit ist die Bedeutung dieses Begriffs jedoch auf reine

²⁾ An weiteren Kennzeichen für Ionenleitung, die aber weder für sich allein beweiskräftig, noch in jedem Fall notwendig sind, seien genannt: Das Fehlen des Halleffekts, eine große sprunghafte Zunahme der Leitfähigkeit beim Überschreiten des Schmelzpunktes und das Auftreten einer Zersetzungsspannung in der Strom-Spannungs-Charakteristik.

³⁾ Anlaufsichten sind Deckschichten aus Metallverbindungen, mit denen sich die Metalle in einer Atmosphäre aus Sauerstoff, Schwefel oder Halogenen überziehen, und die meistens typische Halbleiter sind.

Elektronenleiter eingeschränkt worden, und heute werden ausschließlich nur solche als Halbleiter bezeichnet. Beim Studium älterer Literatur muß man aber die allgemeinere Bedeutung im Auge haben, wenn man Mißverständnisse vermeiden will.

Die spezifische Leitfähigkeit der Halbleiter ist keine Materialkonstante wie die der Metalle. In den meisten Fällen hängt sie stark von der Vorgesichte ab und wechselt darum von Probe zu Probe beträchtlich⁴⁾. Spurenweise Zusätze geeigneter Fremdstoffe zum Grundmaterial und Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung von Verbindungen, oft unter der Grenze der chemischen Nachweisbarkeit, können die Leitfähigkeit um viele Zehnerpotenzen vergrößern [73]. Im allgemeinen sinkt die Leitfähigkeit der Halbleiter mit zunehmender Reinheit auf einen ebenfalls exponentiell von der Temperatur abhängigen u. U. sehr kleinen

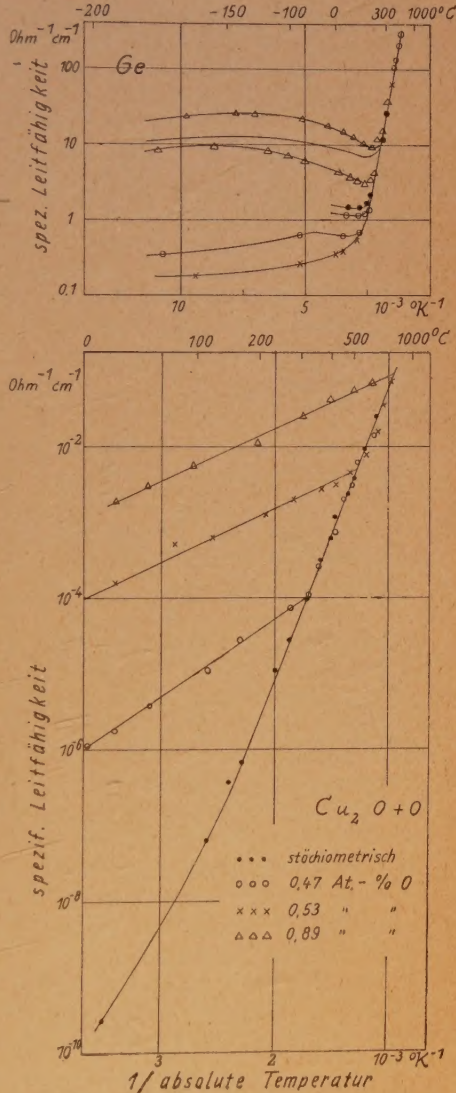


Fig. 1. Die spezifische Leitfähigkeit von Ge [163] und Cu₂O [101] als Funktion der Temperatur. Das Ge war spektroskopisch rein, die verschiedenen Proben unterschieden sich nur durch einen nicht bekannten Gehalt an H₂ oder O₂. Auch beim Cu₂O unterschieden sich die verschiedenen Proben nur durch einen geringen Gehalt an stöchiometrisch überschüssigem Sauerstoff, der hier analytisch bestimmt worden ist. — In diesen und den meisten folgenden Figuren ist die Leitfähigkeit logarithmisch aufgetragen, die Temperatur proportional zu 1/T (jedoch zunehmende Temperaturen nach rechts), so daß die normale exponentielle Abhängigkeit $\kappa = \kappa_0 \cdot \exp(-E/2kT)$ durch nach rechts ansteigende gerade Linien dargestellt wird. — Man beachte, daß die Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen entscheidend durch geringe Störungen des Gitters verändert wird. Nur bei hohen Temperaturen ist sie eine charakteristische Eigenschaft des Gitters selbst.

⁴⁾ Im Vergleich zu den Halbleitern ist die Veränderung der metallischen Leitfähigkeit durch die thermische Vorbehandlung, Fremdzusätze und dgl., nur geringfügig.

Grenzwert. Erst dieser ist eine für das Material selbst charakteristische Größe und wird darum als Eigenleitung bezeichnet.

Die Fig. 1 belegt diese grundsätzlich wichtige Erkenntnis für ein Element und für eine Verbindung. Bei tiefen Temperaturen unterscheiden sich die Leitfähigkeiten der verschiedenen Proben beträchtlich. Erst bei hohen Temperaturen, wenn man in das Gebiet der Eigenleitung gelangt, wird die Leitfähigkeit von zufälligen Unterschieden der Versuchsstücke unabhängig. Am CuJ⁵⁾ kann man die starke Veränderung der Leitfähigkeit durch äußere Einflüsse leicht demonstrieren: Eine dünne durchsichtige Schicht von CuJ auf einer Glasunterlage wird in eine Küvette getaucht, auf deren Boden sich einige Jodkristalle befinden, die einen Dampfdruck von etwa 0,2 mm Hg-Säule erzeugen. Nach dem Eintauchen der CuJ-Schicht in die Küvette steigt die Leitfähigkeit in Bruchteilen einer Sekunde auf mehr als das Zehnfache. Dabei bleibt die Schicht klar durchsichtig, trotzdem ist die Leitung eine reine Elektronenleitung, wie durch Messung des Halleffekts gezeigt werden kann. Die Leitfähigkeitsänderungen sind vollkommen reversibel. Der Gleichgewichtswert der Leitfähigkeit ist eine eindeutige Funktion des Jodpartialdrucks p in der Küvette, und zwar ist ungefähr (Fig. 2)

$$\kappa \sim p^{1/2}. \quad (2)$$

Nach allem diesen kann eine Abgrenzung der Halbleiter gegen die Isolatoren nur ganz willkürlich sein. Isolator ist ein aus der Elektrotechnik übernommener Begriff und bezeichnet einen Stoff, der „nicht“ leitet. Es hängt also von der Genauigkeit der Messung ab, ob man einen Stoff als Isolator zu bezeichnen hat oder nicht. Umfangreiche systematische Messungen von spezifischen Leitfähigkeiten unter etwa $10^{-10} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ sind mühsam, und darum pflegt man die Grenze in diese Gegend zu verlegen. Selbstredend sind auch die oft sehr viel kleineren Leitfähigkeiten mancher technisch wichtiger Isolierstoffe gemessen und gelegentlich ist auch bei Halbleitern die mit zunehmender Reinheit abnehmende Leitfähigkeit über diese Grenze hinaus untersucht worden. Irgendwelche grundsätzliche Bedeutung kommt ihr darum keines-

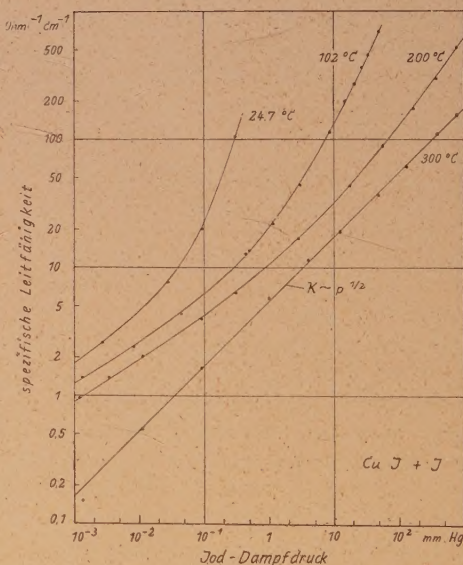


Fig. 2. Die spezifische Leitfähigkeit von CuJ im Gleichgewicht mit einer Jodatmosphäre [169].

⁵⁾ CuJ ist die Substanz, an der BAEDERER zahlreiche wichtige Erkenntnisse über Halbleiter gewonnen hat [26]. Seltsamerweise ist die Wichtigkeit seiner Arbeiten seinerzeit kaum erkannt worden.

wegs zu, zumal kein Grund zu der Annahme vorliegt, daß sehr geringe Leitfähigkeiten durch grundsätzlich andere Leitungsmechanismen erzeugt werden. Ein Isolator ist nichts weiter als ein sehr wenig leitender Halb- (oder Ionen-) Leiter.

Viel Ähnlichkeit mit den Halbleitern haben in mancher Hinsicht die lichtelektrischen Leiter. Bei ihnen wird die Elektronenleitung entweder durch die Belichtung erzeugt (wenn die Stoffe im Dunkeln isolieren), oder eine bereits im Dunkeln vorhandene Leitfähigkeit wird durch die Belichtung verstärkt. Lichtelektrische Ströme können außer durch Licht auch durch andere Strahlungen ausreichender Energie (Ultraviolett- und Röntgenstrahlen, Elektronen- und Korpuskularstrahlen) erzeugt werden, ohne daß andere Leitungsmechanismen auftreten. Es ist darum zweckmäßig, auch bei solchen Anregungsbedingungen von lichtelektrischer Leitung zu sprechen. Zwar unterscheidet sich der Mechanismus, durch den die Leitfähigkeit angeregt wird, bei all diesen Prozessen wesentlich von dem rein thermischen Anregungsmechanismus bei Halbleitern. Wenn aber erst einmal die Leitungselektronen vorhanden sind, verhalten sie sich in lichtelektrischen Leitern ganz ähnlich wie in Halbleitern.

In diesem Referat werden zwar die lichtelektrischen Leiter nicht näher behandelt, wenn sie trotzdem gelegentlich bei der Besprechung allgemeinerer Zusammenhänge zitiert werden, so deswegen, weil auch sie, abgesehen vom Anregungsmechanismus, als typische Halbleiter aufgefaßt werden dürfen. Speziell an dieser Stelle zeigen sie, daß mit abnehmender Bestrahlungsstärke die Leitfähigkeit stetig auf die kleinen Werte der Isolatoren abnimmt, daß sich also, wie oben behauptet, keine prinzipielle Grenze zwischen Halbleitern und Isolatoren angeben läßt.

§ 2. Die Verteilung der Halbleiter unter den Elementen und Verbindungen

Allgemein gültige Regeln, mit deren Hilfe man mit Sicherheit vorher-sagen kann, ob ein bestimmter Stoff ein Halbleiter ist, sind nicht bekannt. Selbst die einfachere Frage nach der Verbreitung der metallischen Leitfähigkeit unter den verschiedenen Festkörpern kann nicht allgemein beantwortet werden. Immerhin kann man einige, wenn auch nicht ganz zuverlässige Hinweise auf die Leitungseigenschaften der verschiedenen Stoffe gewinnen, wenn man sie nach allgemeineren Gesichtspunkten zweckmäßig ordnet und bei jedem fraglichen Stoff feststellt, wie er sich in diese Ordnung eingruppiert. Für die Elemente ist das periodische System das naheliegendste und auch für diesen Zweck geeignete Ordnungsschema. Für Verbindungen ist es die Ordnung nach den Bindungskräften im Gitter, die schematisch durch die Fig. 3 dargestellt wird.

Das periodische System der Tab. (2) zeigt die Verteilung der Metalle und der Nichtmetalle unter den Elementen. Bei allen sind die Ordnungszahl, das chemische Symbol und das Bausymbol des Gitters⁶⁾ angegeben.

⁶⁾ Die Ziffer des Bausymbols ist die Koordinationszahl, der Buchstabe bezeichnet die Art der Verknüpfung der Gitterbausteine: G = gitterartig, 3-dimensional; N = netzartig, 2-dimensional; K = kettenartig, 1-dimensional; I = inselartig, 0-dimensional.

(Fortsetzung der Fußnote auf S. 9)

Tabelle 2

Periodisches System der Elemente,
geordnet nach den Quantenzahlen
des zuletzt eingebauten Elektrons.

Periodisches System der Elemente, geordnet nach den Quantenzahlen des zuletzt eingebauten Elektrons.										Hauptquantenzahl + Nebenquantenzahl									
										1 H II	2 He II 12G								
										3 Li 8G	4 Be 12G								
										5 B 4G	6 C 11	7 N 11	8 O 11	9 F 12G	10 Ne 12G				
										11 Al 12G	12 Si 4G	13 P 3N	14 S 3N	15 Cl 2K	16 Ar 11	17 K 12G	18 Ca 8G		
										19 Ga 7G	20 Ge 4G	21 As 3N	22 Se 2K	23 Br 11	24 Kr 12G	25 Rb 8G	26 Sr 12G		
										27 In 12G	28 Sn 4G	29 Sb 3N	30 Te 2K	31 I 11	32 Xe 12G	33 Cs 8G	34 Ba 8G		
										35 Tl 12G	36 Pb 12G	37 Bi 12G	38 Po 12G	39 At 12G	40 Rn 12G	41 Fr 8G	42 Ra 8G		

Die ganz überwiegende Mehrzahl der Elemente sind Metalle. Nichtmetalle sind nur Wasserstoff und Helium, sowie die meisten Elemente der stark umrandeten Gruppe, bei denen im Sinn des Aufbauprinzips eine p-Schale der Elektronenhülle aufgefüllt wird.

Die hier gewählte Form des periodischen Systems unterscheidet sich von der üblichen langperiodischen dadurch, daß die Alkali- und Erdalkalimetalle, die sonst die ersten beiden Spalten bilden, eine Zeile höher an das Ende gesetzt worden sind, die Zäsur für die Zeileneinteilung wird also jeweils nach Auffüllen der s-Schale gemacht. Dadurch ergibt sich zwangsläufig eine Ordnung der Elemente nach den Quantenzahlen des zuletzt eingebauten Elektrons. So wird der ganz gesetzmäßige Aufbau des Systems besonders deutlich. Gelegentlich wird beim Auffüllen innerer Elektronenschalen zusammen mit dem neu hinzutretenden Elektron ein weiteres (beim Pd auch das zweite) aus der bereits aufgefüllten äußersten s-Schale in die innere Schale eingebaut und die s-Schale erst in einem der folgenden Schritte wieder aufgefüllt. Solche Elemente mit ungefüllten s-Schalen sind durch Kursivdruck des betreffenden chemischen Symbols bezeichnet. — Diese Form des periodischen Systems stammt im wesentlichen von v. AUWERS [25], sie ist später, offenbar unabhängig davon, noch einmal wieder entdeckt worden [117] und verdient, allgemeiner bekannt zu werden, wenn auch die Anordnung der 1- und 2-wertigen Alkali- und Erdalkalimetalle am Ende des Systems getrennt von den übrigen Metallen zweifellos gewisse Nachteile hat.

Die Halbleiter unter den Nichtmetallen sind in der gleichen Anordnung wie im periodischen System noch einmal in Tab. 3 zusammengestellt. Bei einigen sind die elektrischen Eigenschaften ganz besonders sorgfältig untersucht worden, weil sie für technische Anwendungen wichtig sind. Ge und Se

Tabelle 3

Spezifische Leitfähigkeit der halbleitenden Elemente
(Werte für die Eigenleitung in $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei 20°C)

B (10^{-8})	Diamant < 10^{-20}			
	Si ($1,3 \cdot 10^{-6}$)	P gelb 10^{-15}	rot 10^{-11}	S rhombisch 10^{-19}
	Ge $1,3 \cdot 10^{-2}$	As $2 \cdot 10^{-7}$	Se amorph rot „metallisch“ 10^{-12} 10^{-15} 10^{-5}	
	Sn grau ($5 \cdot 10^3$)	Sb (1)	Te 3	J $2 \cdot 10^{-9}$

(Fortsetzung der Fußnote 6 von S. 7.)

sional. 12 G bedeutet also eine dichteste Kugelpackung (kubisch oder hexagonal, ev. auch schwach deformiert wie beim Hg und In) oder auch eine komplizierte ähnliche Struktur mit nicht gleichen Atomabständen wie beim Cr und Mn, 8 G ein kubisch flächenzentriertes Gitter, usw.

sind hier an erster Stelle zu nennen. Bei anderen liegen dagegen nur recht dürftige Angaben vor, die vielleicht durch spätere Untersuchungen noch beträchtlich korrigiert werden. Die Zuverlässigkeit für die angegebenen Werte der Leitfähigkeit ist darum sehr verschieden. Das betrifft speziell die Frage, ob sich die angegebenen Werte wirklich auf die Eigenleitung beziehen, denn nur diese ist eine für den Stoff selbst charakteristische Größe. Bei den Elementen der 4. Gruppe und beim Te kann diese Frage sicher bejaht werden, bei allen anderen Elementen, selbst beim Se, bleibt die Antwort etwas unsicher. Die eingeklammerten Werte der Leitfähigkeit sind nach Gl. (1) von anderen Temperaturbereichen extrapoliert worden, bei B und Diamant, weil die Eigenleitung nur bei höheren Temperaturen gemessen worden ist, bei Sn und Sb, weil die halbleitenden Modifikationen nur unterhalb der Raumtemperatur stabil sind. Nicht eingetragen sind die metallischen oder metallähnlichen Modifikationen von C (Graphit), Sn, P, As und Sb. Von diesen sind Sn, As und Sb zweifellos Metalle. Über den Leitungsmechanismus in schwarzem Phosphor ist außer der guten Leitfähigkeit wenig bekannt. Da er die für Halbleiter charakteristischen Gleichrichtereigenschaften besitzen soll [39], ist er aber wohl zu diesen zu zählen. Auch Graphit scheint ein Halbleiter zu sein [124, 131, 138]. Trotz einer ganzen Anzahl von Arbeiten ist diese Aussage allerdings nicht ganz gesichert, weil er so sehr an der Grenze zu den Metallen steht, daß die typischen Halbleitereigenschaften nicht mehr recht in Erscheinung treten.

Trotz der sehr verschiedenen Größe der Leitfähigkeit erkennt man auch bei den Halbleitern die im ganzen periodischen System vorherrschende Tendenz: Die Leitfähigkeit nimmt allgemein zu in den Zeilen von rechts nach links und in den Spalten von oben nach unten. Links und unten folgen die hier nicht aufgeführten Metalle, rechts und oben die Isolatoren. Nicht nur die Gruppe der Halbleiter steht also im periodischen System zwischen den Metallen und den Isolatoren, sondern auch noch in der Gruppe selbst läßt sich der Übergang verfolgen. Daß die hier nicht aufgeführten metallischen oder metallähnlichen Modifikationen diese Ordnung stören, mag als Schönheitsfehler empfunden werden, es ist jedoch dabei zu bedenken, daß sie keineswegs in jeder Hinsicht typische Metalle sind.

An allen in Tab. 3 aufgeführten Halbleitern (mit Ausnahme des grauen Sn, bei dem die experimentellen Schwierigkeiten noch nicht gemeistert wurden), ist auch lichtelektrische Leitfähigkeit beobachtet worden. Bei den Elementen mit sehr kleiner Leitfähigkeit (Diamant, Schwefel, Jod) rechtefertigt in erster Linie die Zuordnung zu den Halbleitern, weil über den Leitungsmechanismus der Dunkelleitung nur wenig bekannt ist.

Eine Einzelbesprechung dieser Halbleiter entspricht nicht der Absicht dieses Berichtes. Ausführlichere Angaben über alle findet man in der kürzlich erschienenen Monographie von Moss [12], und über die genauer untersuchten Elemente Ge und Se existiert eine umfangreiche Spezialliteratur.

Die Gitter der Halbleiter (einschließlich der gut leitenden Modifikationen) unterscheiden sich von denen aller übrigen Elemente durch ihre niedrige Koordinationszahl. Alle Metalle bilden dicht gepackte Gitter hoher Koordinationszahl, desgleichen die Edelgase. Das gleiche gilt aber auch von den nicht leitenden Elementen der 5., 6. und 7. Gruppe. Diese bilden zwar

bei Berücksichtigung nur der nächsten Nachbarn Molekülgitter mit der Koordinationszahl 1, bei Hinzunahme der weiteren Nachbarn können aber auch diese oft als dicht gepackte Gitter hoher Koordinationszahl aufgefaßt werden. Die niedrigen Koordinationszahlen bei den Halbleitern sind, zumal sie mit der chemischen Wertigkeit übereinstimmen, ein Beweis für ein starkes Überwiegen der homöopolaren Bindung im Gitter. Diese begünstigt also offenbar eine Elektronenleitung in nichtmetallischen Gittern. Bei der Durchmusterung der Verbindungen wird das gleiche Ergebnis wieder gefunden werden.

Die gleiche Grenze, die im periodischen System die Metalle von den Halbleitern trennt, behält auch bei den Verbindungen ihre Bedeutung (Tab. 4). Verbindungen zweier Metalle miteinander sind wieder Metalle, gleichgültig, ob man eine Legierung oder eine intermetallische Verbindung erhält. Wenn sich allerdings der Hinweis bestätigen sollte, daß K-In- und Cs-In-Schichten Halbleiter sind [164], müßte man auch von dieser bislang für allgemein gültig gehaltenen Regel Ausnahmen zulassen.

Nichtmetallisch sind also nur Verbindungen der Metalle mit einem Element der stark umrandeten Gruppe und Verbindungen dieser Elemente miteinander. Die letzteren sind fast stets nichtmetallisch⁷⁾, die ersteren mit wenigen Ausnahmen dann, wenn sie valenzmäßig abgesättigt sind [63, 120]. Sn, auf der Grenze zwischen Metallen und Nichtmetallen stehend und in seinen Modifikationen beide Möglichkeiten realisierend, ist ein bemerkenswerter Prüfstein für diese Regel. Die gesättigte Verbindung Mg_2Sn ist ein

Tabelle 4
Leitungscharakter von Verbindungen

Verbindung	Leitungscharakter	Beispiele	Ausnahmen
Metall — Metall	metallisch	Ag—Cu, Na_2K , Cu_6Zn_8 , $MgCu_2$, Mg_5In_2 , Mg_2Pb	<i>KIn</i> (?)
Nichtmetall — Nichtmetall	nichtmetallisch	SiO_2 , As_2O_5 , Sb_2S_3	Sb_2Sn_3
Metall—Nichtmetall (valenzmäßig abgesättigt)	nichtmetallisch	$NaCl$, Na_2S , MgO , Mg_2Sn , CdO , Al_2O_3 , $InSb$	PbO_2 , Tl_2O_3 , CuS , $CuSe$, $CuTe$
Metall — Nicht- metall (valenz- mäßig nicht abge- sättigt)	<div style="display: inline-block; vertical-align: middle;"> <div style="font-size: 2em; vertical-align: middle;">{</div> <div style="display: inline-block; vertical-align: middle;"> metallisch nichtmetallisch </div> </div>	<div style="display: inline-block; vertical-align: top;"> TaC, NbN, Cu_3Sn MnO, Cu_2O, PbS </div>	
organische Verbin- dungen	nichtmetallisch	Paraffin, Naphthalin, Zucker, Gummi	keine

Die Halbleiter in dieser Tabelle sind kursiv gedruckt.

⁷⁾ Ausnahmen sind wohl nur Verbindungen der Elemente, von denen auch metallische Modifikationen existieren, z. B. der Supraleiter Sb_2Sn_3 .

Halbleiter, also ein Nichtmetall [36, 139]. Die Mg-Verbindungen der Nachbarn des Sn im periodischen System verhalten sich genau dem Verlauf der Grenze entsprechend [46, 56, 128, 155]: Mg_3In_2 und Mg_2Pb sind Metalle⁸⁾, Mg_3Sb_2 und Mg_2Ge sind dagegen Halbleiter.

Leider sind die elektrischen Eigenschaften der meisten Verbindungen von Metallen mit Elementen der 4. und 5. Hauptgruppe des periodischen Systems, die ZINTL-Phasen, zu denen auch die genannten Mg-Verbindungen gehören, nur sehr wenig systematisch untersucht worden. Es ist darum nicht ausgeschlossen, daß sich entgegen der Regel unter den valenzmäßig abgesättigten Verbindungen doch noch einige mit metallischer Leitfähigkeit befinden. Bis jetzt sind an krassen Ausnahmen nur PbO_2 und Ti_2O_3 bekannt, die trotz Absättigung aller Valenzen fast metallisch leiten und deren Leitfähigkeit mit wachsendem Metall-Überschuß kontinuierlich bis zu den isolierenden ungesättigten Verbindungen Pb_3O_4 bzw. Ti_2O abnimmt, sowie CuS (vermutlich auch CuSe und CuTe), das sogar supraleitend wird, also als metallischer Leiter zu gelten hat.

Ungesättigte Verbindungen können Metalle, aber auch Nichtmetalle sein. Bei TiO sind nur zwei, bei ZrN nur drei von den vorhandenen 4 Valenzelektronen des Metalls durch chemische Bindungskräfte festgelegt, beide Verbindungen sind metallische Leiter. Weitere Beispiele sind die Verbindungen TaC (5-, 4-wertig), NbN (5-, 3-wertig), ZrB (4-, 3-wertig), ferner Cu_3Sn , Ag_3Sn und bemerkenswerter Weise auch Sb_2Sn_3 , die bei tiefen Temperaturen supraleitend werden. Das ist übrigens eine Eigenschaft auch vieler weiterer ungesättigter Verbindungen, falls sie überhaupt metallisch leiten. Gegenbeispiele von ungesättigten Verbindungen, die nicht metallisch leiten, können ebenfalls in großer Anzahl angeführt werden, vor allem Oxyde der Übergangsmetalle mit nur teilweise gefüllten d-Schalen, z. B. MnO , Fe_2O_3 , Cu_2O , ferner Cu_2S , PbS , PbSe und viele andere [35].

Verbindungen aus mehr als zwei Elementen sind noch nicht so gründlich untersucht worden, daß man allgemeine Regeln angeben kann. Im allgemeinen sind wieder die gesättigten Verbindungen Nichtmetalle.

Schließlich sind auch alle organischen Verbindungen Nichtmetalle.

Nach der Abgrenzung der Metalle gegen die Nichtmetalle bleibt noch die Aufteilung der Nichtmetalle in Isolatoren, Ionenleiter und Halbleiter zu untersuchen. Nach den Ergebnissen bei den Elementen könnte man vermuten, daß vor allem die Verbindungen Halbleiter sind, die in Gittern mit kleiner Koordinationszahl kristallisieren. Das ist aber nicht der Fall. Halbleitung ist auf keinen bestimmten Gittertyp beschränkt. Die im hochsymmetrischen Steinsalzgitter kristallisierenden Oxyde CdO und NiO sind Halb-

⁸⁾ Das Mg_2Pb -Gitter hat bereits die für Nichtmetalle charakteristische Anti- CaF_2 -Struktur. Trotzdem behauptet sich in der elektrischen Leitfähigkeit noch der metallische Charakter des Pb (allerdings wird in einer älteren Arbeit behauptet, auch Mg_2Pb sei ein Halbleiter). — Eine größere Anzahl solcher Verbindungen, die ausnahmslos im Anti- CaF_2 -Gitter kristallisieren, besitzen eine außergewöhnliche Eigenschaft [133]: Im festen Zustand sind diese Stoffe der Regel entsprechend Halbleiter, im geschmolzenen dagegen Metalle. Beispiele sind: Li_2S , Na_2S , Cu_2S , Cu_2Se , Be_2C , Mg_2Si , Mg_2Ge , Mg_2Sn und vielleicht auch Mg_2Pb .

leiter, ebenso aber auch das triklin verzerrte WO_3 . Das Ordnungsprinzip für die Verbindungen ist nicht die Struktur der Gitter, sondern die Art ihrer Bindungskräfte (Fig. 3):



Fig. 3. Eine Ordnung der Festkörper nach der Art der Bindungskräfte im Gitter ergibt zugleich eine Ordnung nach den Leitfähigkeitstypen. Halbleitung tritt im allgemeinen nur in Kristallgittern mit überwiegendem homöopolarem Bindungsanteil auf.

Der Zusammenhalt der Kristallgitter kann bekanntlich durch 4 Hauptbindungstypen gewährleistet werden: Metallische Bindung, heteropolare (Ionen-) Bindung, homöopolare (oder kovalente) Bindung und van der Waalsche oder ähnliche schwache Bindungen⁹⁾. Diese 4 Typen und die zwischen ihnen möglichen Übergänge kann man schematisch wie in Fig. 3 darstellen, in der zur Erläuterung auch einige Beispiele angegeben sind. Diese Ordnung nach Bindungstypen ist zugleich eine Ordnung bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit.

Die metallische (Elektronen-) Leitfähigkeit der metallischen Bindung ist so sehr das charakteristische Kennzeichen dieses Bindungstyps, daß weitere Bemerkungen hierzu überflüssig sind. — Heteropolare gebundene Gitter wie die der Alkalihalogenide sind meist Ionenleiter. Eine Elektronenleitung, die auch in ihnen erzeugt werden kann, pflegt eng mit dem Mechanismus der Ionenleitung verknüpft zu sein. Immerhin haben sie sich als Modellsubstanzen zur Aufklärung der Leitungsvorgänge in Halbleitern sehr nützlich erwiesen. — Die durch zwischenmolekulare Kräfte gebundenen Molekülgitter sind im allgemeinen Isolatoren. Feste Gase, vor allem aber die sehr große Anzahl organischer Verbindungen gehören hierher. Jedoch sind auch hier Ausnahmen bekannt, lichtelektrische Leitfähigkeit ist bei einer großen Anzahl organischer Verbindungen beobachtet worden.

⁹⁾ Die auch bei anorganischen Gittern gelegentlich wichtige Bindung durch Wasserstoffbrücken hat eine geringe elektrische Leitfähigkeit zur Folge. KH_2PO_4 z. B. ist ein recht guter Isolator, der als Dielektrikum in Kondensatoren benutzt wird. Dort allerdings zeigt er eine elektrische Eigenschaft, die ursächlich mit den Wasserstoffbrücken zusammenhängt: Die außerordentlich große Dielektrizitätskonstante und das ferroelektrische Verhalten.

Die weitaus größte Zahl der Halbleiter wird von Gittern mit überwiegend homöopolarer Verbindung gestellt. Unter vergleichbaren Bedingungen nimmt die Elektronenleitfähigkeit im allgemeinen zu, je stärker die Gitterbausteine polarisierbar sind. Das erleichtert nämlich die notwendige Fehlordnung, weil entstehende Raumladungen durch Änderung der Polarisierung weitgehend kompensiert werden können und so der Coulombsche Anteil der Fehlordnungsenergie herabgesetzt wird. Außerdem wird durch stark polarisierbare Gitterbausteine auch die Bewegung freier Elektronen durch das Gitter erleichtert, die durch das ausgeglichene Potential in diesen Gittern weniger behindert wird als in heteropolar gebundenen Gittern mit ihren starken Potentialschwankungen. So nimmt die Leitfähigkeit in der Reihe $\text{PbO} - \text{PbS} - \text{PbSe} - \text{PbTe}$ monoton zu. Das gleiche gilt für die Reihe C (Diamant) — Si — Ge — α -Sn, für S — Se — Te, soweit für $\text{CuCl} - \text{CuBr} - \text{CuJ}$. Sicher ist die Polarisierbarkeit des Gitters nicht der einzige entscheidende Faktor, trotz der größeren Polarisierbarkeit des Schwefels ist die Leitfähigkeit von ZnO und CdO erheblich größer als die von ZnS und CdS . Zweifellos haben speziell für die Fehlordnung auch die Ionen- (bzw. Atom-) Radien, die Packungsdichte der Gitter und manche anderen Größen einen allerdings noch nicht quantitativ zu erfassenden Einfluß auf die Größe der Leitfähigkeit.

Ein instruktives Beispiel ist die Reihe $\text{LiF} - \text{BeO}(\text{MgO}) - \text{BN} - \text{Graphit}$. Der bei weitem überwiegende polare Bindungsanteil im LiF nimmt zum Graphit auf einen verschwindend kleinen Bruchteil ab und der homöopolare entsprechend zu. Infolgedessen ist das im Steinsalzgitter kristallisierende LiF ein reiner Ionenleiter. Mit stöchiometrisch überschüssigem Li kann man zwar lichtelektrische Elektronenströme erzeugen, die bei tiefen Temperaturen auch größer sein können als Ionenströme, seine Natur als Ionenleiter erweist sich jedoch eindeutig bei höheren Temperaturen. Da das BeO kaum untersucht worden ist, sei auf die homologe Verbindung MgO verwiesen. Beim MgO , das ebenfalls im Steinsalzgitter kristallisiert, ist die Ionenleitfähigkeit selbst bei Temperaturen über 1000°C mit den üblichen Verfahren praktisch nicht mehr nachzuweisen. Dagegen ist die Elektronenleitfähigkeit, vor allem in MgO mit Mg -Überschuß, bei diesen Temperaturen bereits ohne besondere Mühe meßbar, obwohl reines MgO als einer der besten Isolatoren bei großen Temperaturen gilt. Im Bornitrid BN ist der homöopolare Bindungscharakter bereits stark ausgeprägt. Darum ist an die Stelle des Steinsalzgitters, das durch vorwiegend ungerichtete Coulombsche Bindungskräfte aufgebaut ist, das dem Graphitgitter ähnliche BN -Gitter getreten, in dem die Dreiwertigkeit der beiden Komponenten klar zum Ausdruck kommt. Hinsichtlich seiner elektrischen Eigenschaften ist BN ein typischer Halbleiter [93]. Schließlich ist Graphit, dessen Gitter sich von dem des BN nur durch die Besetzung aller Plätze mit gleichen Bausteinen unterscheidet, ein so guter Leiter, daß er gelegentlich, aber anscheinend zu Unrecht, sogar zu den metallischen Leitern gerechnet worden ist.

Ein ähnliches Bild zeigen die isoelektronischen Reihen $\text{CuBr} - \text{ZnSe} - \text{GaAs} - \text{Ge}$ und $\text{AgJ} - \text{CdTe} - \text{InSb} - \alpha\text{-Sn}$. Jedoch überwiegt bei CuBr und AgJ der polare Bindungsanteil den homöopolaren nicht so sehr wie bei den Alkalihalogeniden, so daß in beiden Reihen durchgehend ein

starker homöopolarer Bindungsanteil erhalten bleibt. Eine Folge davon ist, daß alle diese Verbindungen im gleichen Gitter, nämlich im Zinkblendetyp kristallisieren, und eine weitere, daß bei allen Gittern dieser Reihen Elektronenleitung auftritt, allerdings in sehr verschiedener Größe. Innerhalb jeder Reihe bleibt nicht nur die Gitterstruktur, sondern praktisch auch die Gitterkonstante unverändert. Diese Reihen bieten darum die seltene Gelegenheit, den Einfluß der Bindungsart auf die Elektronenleitung zu untersuchen, ohne daß Veränderungen sonstiger Parameter die Zusammenhänge unübersichtlich machen. Jedoch soll die ausführlichere Behandlung dieser Zusammenhänge zunächst zurückgestellt werden, weil erst noch die Grundlagen der nichtmetallischen Elektronenleitung in Kristallen behandelt werden müssen.

§ 3. Die Bedeutung der kristallographischen Fehlordnung für die Elektrizitätsleitung in Halbleitern

In § 1 wurde als eines der kennzeichnendsten Merkmale der Halbleiter die starke Erhöhung der Leitfähigkeit durch geringe Zusätze fremder Gitterbausteine und Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung genannt. Diese Tatsache liefert den ersten Baustein zu einer modellmäßigen Deutung der Leitungsvorgänge. Die große Leitfähigkeit der Metalle wird durch eine große Konzentration freier Elektronen erzeugt, die den Raum zwischen den positiv geladenen Atomrümpfen ausfüllen, ohne an bestimmte Atome gebunden zu sein. Durch ein äußeres elektrisches Feld bekommen sie eine gemeinsame Vorzugsbewegung in der Feldrichtung, die sich der ungeordneten thermischen Bewegung überlagert. Größenordnungsmäßig gibt in einem metallischen Gitter jedes Atom seine Valenzelektronen an dieses Elektronengas ab, und so entsteht eine große Elektronenkonzentration von rund $10^{22}/\text{cm}^3$. Die Halbleiter unterscheiden sich von den Metallen dadurch, daß alle Valenzelektronen der Gitterbausteine für die Bindung des Gitters verbraucht werden und darum keine freien Elektronen als Ladungsträger für einen elektrischen Strom zur Verfügung stehen. Erst durch überschüssige oder nicht beanspruchte Valenzelektronen, die durch Störstellen des idealen Gitters frei werden, wird eine Elektronenleitung möglich, die aber wegen der geringen Elektronenkonzentration sehr viel kleiner ist als in den Metallen. Dieses einfache Bild erklärt zwanglos die geringe Größe der Leitfähigkeit und die beobachtete starke Abhängigkeit von Gitterstörungen. Mit einer plausiblen Zusatzannahme erklärt es auch die normale exponentielle Zunahme mit der Leitfähigkeit der Temperatur: Die nicht beanspruchten Valenzelektronen sind noch mit einer bestimmten Energie an die Störstellen gebunden und müssen erst durch eine thermische Anregung abgespalten werden, wenn sie zur Leitfähigkeit beitragen sollen. Wenn auch mit der Kenntnis der Elektronenkonzentration allein noch kein vollständiges Bild der Leitungsvorgänge gezeichnet werden kann — auch die Beweglichkeit der Elektronen unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes bestimmt die Leitfähigkeit mit —, so verlangt der enge Zusammenhang zwischen Störstellen und Leitungselektronen doch schon hier gebieterisch eine genauere Diskussion der Fehlordnungsmöglichkeiten und ihres Einflusses auf die Leitfähigkeit [176].

a) Elemente

Bei den Halbleitern wird angenommen, daß in erster Linie die kristallographische Fehlordnung einen Einfluß auf die Leitfähigkeit hat, daß sich dagegen gröbere Baufehler nur in geringem Maß bemerkbar machen. Vielleicht bedeutet diese Annahme eine zu grobe Vereinfachung, denn man weiß ja, wie sehr sich Versetzungen und ähnliche gröbere Baufehler auf viele physikalische Eigenschaften der Kristalle auswirken. Und auch das einfachste dynamische Kristallmodell, das BRAGG'sche Seifenblasenmodell [38], zeigt stets außer der Fehlordnung auch solche Kristallfehler. Aber bislang kennt man nur wenige Beobachtungen an Halbleitern, deren Deutung die Berücksichtigung dieser größeren Fehler verlangt. Darum ist es vertretbar, zunächst nur den Einfluß einer atomaren Fehlordnung zu diskutieren. Mit dieser Einschränkung ergeben sich für ein Gitter aus nur einer Art A von Bausteinen 4 Fehlordnungsmöglichkeiten, wenn man auch noch die Einlagerung von Fremdatomen F berücksichtigt:

1. Additionstyp: Es befinden sich gittereigene Bausteine A auf Plätzen, die im idealen Gitter nicht besetzt sind. Sie werden in diesem Aufsatz nach einem Vorschlag von SCHOTTKY, der sich um die Erforschung der Fehlordnungszustände besonders verdient gemacht hat, durch das Symbol $A \circ$ (lies: A auf Zwischengitterplatz) bezeichnet.

2. Additionstyp: Es befinden sich gitterfremde Bausteine F auf Zwischengitterplätzen: $F \circ$ (F auf Zwischengitterplatz).

3. Subtraktionstyp: Es fehlen gittereigene Bausteine A auf Plätzen, die im Idealgitter besetzt sind: $A \square$ (A-Leerstelle).

4. Substitutionstyp: Ein gitterfremder Baustein F ersetzt (substituiert) einen gittereigenen Baustein A auf einem normalen Gitterplatz: $F \bullet$ (A) (F an Stelle von A, oder: F in einer A-Leerstelle).

Welcher Fehlordnungstyp im Einzelfall realisiert wird, z. B. ob (1) oder (3) im fremdstofffreien Gitter, hängt von den Bedingungen ab, durch die die Fehlordnung erzeugt wird. Werden etwa Gitterbausteine durch auftreffende α -Teilchen von ihren Plätzen heruntergeschlagen, so entstehen notwendig beide Typen gleichzeitig. Wird dagegen das Gitter durch thermische Anregung bei hohen Temperaturen fehlgeordnet, so ist im Gleichgewicht wegen der BOLTZMANN-Verteilung vorzugsweise nur der Typ vorhanden, der die geringste Fehlordnungsenergie erfordert.

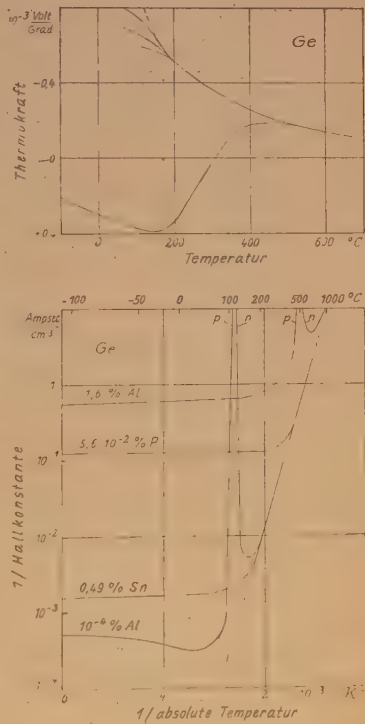
Als konkretes Beispiel für die Erzeugung einer elektrischen Leitfähigkeit durch Störstellen soll an dieser Stelle zunächst der Substitutionstyp (4) im Ge-Gitter behandelt werden [110, 113]. Die Leitfähigkeit von reinem Ge ist bei Zimmertemperatur recht klein, sie wird jedoch durch Zusätze 5-wertiger Fremdatome vergrößert. Durch Strukturuntersuchungen ist sichergestellt, daß diese Zusätze an Stelle von Ge-Atomen in das Gitter eingebaut werden. Bei Phosphor-Zusätzen, also $P \bullet$ (Ge), werden für die Bindung des Phosphors im Gitter nur 4 von den 5 vorhandenen Valenzelektronen beansprucht. Eines bleibt frei und kann durch thermische Anregung vom Phosphor abgespalten werden. Es verhält sich dann ganz ähnlich wie die freien Elektronen in einem Metall und vergrößert so die Leitfähigkeit des Ge. Der meist geringen P-Konzentration entsprechend ist auch die Elektronenkon-

zentration klein und darum der Absolutwert der Leitfähigkeit sehr viel kleiner als bei den Metallen. Diese metallähnliche Leitungsart bezeichnet man jetzt, da sie durch freie Elektronen, also negative Ladungsträger erzeugt wird, als n-Leitung, früher als Überschußleitung. Die eine n-Leitung erzeugenden Störstellen heißen Donatoren, da sie Elektronen abgeben können.

Die Leitfähigkeit des Ge wird auch durch Zusätze dreiwertiger Atome vergrößert, die ebenfalls an Stelle von Ge-Atomen in das Gitter eingebaut werden. In diesem Fall, etwa beim B • (Ge), fehlt dem Bor ein Valenzelektron für die Bindung zu allen vier benachbarten Ge-Atomen. Dieses fehlende Elektron wird von irgendeinem nahen Ge-Atom des Gitters ersetzt, wenn die dazu notwendige Energie durch die Wärmeschwingungen des Gitters aufgebracht wird. Dadurch ist zwar der Elektronenmangel nicht ausgeglichen, sondern nur an eine andere Stelle verlagert worden. Der Einbau des Bors hat aber eine Ladungsbewegung zur Folge gehabt, die unter dem Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes eine Vorzugsrichtung bekommt und dadurch ebenfalls eine Leitfähigkeit erzeugt. Wieder ist wegen der kleinen Konzentration des Zusatzes die Konzentration der beweglichen Ladungen gering und darum die Leitfähigkeit im Vergleich zu den Metallen klein. Offenbar ist der Leitungsmechanismus jedoch anders als bei den fünfwertigen Zusätzen. Messungen der galvanomagnetischen und der thermoelektrischen Effekte, insbesondere des Hall-Effekts und der Thermokraft, haben gezeigt, daß der Unterschied von prinzipieller Bedeutung ist. Das Vorzeichen dieser Effekte ist nämlich so, als ob die Leitfähigkeit durch positive Ladungsträger erzeugt würde, die sich im übrigen ähnlich wie freie Elektronen, allerdings meistens mit etwas geringerer Beweglichkeit, verhalten (Fig. 4 und 5).

Fig. 4 und 5. Thermokraft [163] und Hall-Effekt [22] von Ge. Die Messungen in Fig. 4 sind an den gleichen Proben ausgeführt worden, wie die Leitfähigkeitsmessungen in Fig. 1. Während sich die ältere Leitfähigkeitsmessung (ohne Meßpunkte) [34] gut in die neueren einordnet, findet man bei den Thermokraftmessungen erhebliche Unterschiede, selbst im Vorzeichen. —

Der Hall-Effekt wurde an Ge-Proben mit verschiedenen Zusätzen gemessen. Als Ordinate ist die reziproke Hallkonstante aufgetragen. In einfachen Fällen ist diese gleich der Ladungsdichte der frei beweglichen Ladungen. Der Vorzeichenwechsel des Hall-Effekts bei Ge mit Al-Zusätzen bedeutet einen Wechsel von p- zu n-Leitung.



Man beschreibt daher die Vergrößerung der Leitfähigkeit formal durch eine thermische Abspaltung positiver Elektronen von den B-Atomen und bezeichnet diese Leitungsart demgemäß als p-Leitung, früher als Defekt- oder Mangelleitung. Das positive Elektron selbst bekommt das Formelzeichen e^+ und den Namen Defektelektron, falls es von dem negativen Elektron e^- unterschieden werden muß¹⁰⁾. Im englischen Schrifttum wird es als *hole* bezeichnet, und daraus sind durch wörtliche Übersetzung auch die wenig schönen Namen Loch und Löcherleitung entstanden. Hier heißen die zugehörigen Störstellen Akzeptoren, da sie Elektronen anlagern können, also Defektelektronen abgeben, was ja dasselbe bedeutet.

Die Beschreibung der Elektrizitätsleitung durch positive Ladungsträger läuft zwar den gewohnten Vorstellungen zuwider, da ja tatsächlich doch eine Elektronenverschiebung die Ursache für die Leitfähigkeit ist, das Modell ist aber durch die Elektronentheorie in jeder Hinsicht gerechtfertigt worden. Der besondere Leitungsmechanismus der p-Leitung ist anscheinend zum erstenmal als „positiver Ersatzstrom“ bei der lichtelektrischen Leitung diskutiert worden [74]. Eine Reihe von charakteristischen Unterschieden zwischen der n- und p-Leitung sind in Tab. 5 zusammengestellt und werden im Laufe dieses Berichtes an den verschiedenen Stellen besprochen werden.

In gewissem Umfang kann sogar ein einfaches mechanisches Modell über die Schwierigkeiten hinweghelfen, die der Anschauung daraus erwachsen, daß trotz einer Verschiebung negativer Elektronen die p-Leitung formal als Wanderung positiver Ladungen beschrieben werden muß. Das Modell ist ein mechanisches Analogon zum Hall-Effekt. Bei diesem werden bewegte Ladungsträger in einem Magnetfeld durch Lorentz-Kräfte senkrecht zu ihrer Bewegungsrichtung und zur Richtung des Magnetfeldes abgelenkt, und zwar in einem stromdurchflossenen Leiter Ladungsträger beiderlei Vorzeichens zur gleichen Seite: Die positiven und negativen Teilchen bewegen sich in entgegengesetzter Richtung, aber beide werden durch das Magnetfeld relativ zu ihrer Bewegungsrichtung auch nach entgegengesetzten Seiten abgelenkt. So entsteht ja das verschiedene Vorzeichen des Hall-Effekts bei n- und p-Leitern. In der Mechanik gibt es nur ein Analogon zu den LORENTZ-Kräften, die senkrecht zur Bewegungsrichtung und zu einer räumlichen Vorzugsrichtung, nämlich der Richtung des Magnetfeldes wirken, das sind die CORIOLIS-Kräfte in einem rotierenden Bezugssystem. Demgemäß beobachtet man an Stelle des Hall-Effekts im mechanischen Modell die Ablenkung von bewegter Materie in einem rotierenden Karussell [32]. Den in einem großen Kollektiv fehlenden Elektronen, die sich wie freie positive Ladungen benehmen, entspricht dann fehlende Materie in einem sonst homogen erfüllten Bereich, und das läßt sich einfach durch Luftblasen in Wasser realisieren. Tatsächlich werden solche Luftblasen durch die CORIOLIS-Kräfte in entgegengesetzter Richtung abgelenkt wie einzelne kleine Kugeln.

Zur Vermeidung von Mißverständnissen sei nochmals betont, daß das positive Defektelektron in p-Leitern eine Fiktion ist. Formal kann man die in p-Leitern vorliegenden Verhältnisse so beschreiben, als ob in ihnen elektronenähnliche positive Ladungsträger enthalten wären. Tatsächlich sind aber auch diese Halbleiter nur aus positiven Atomkernen und gewöhnlichen negativen Elektronen aufgebaut. Das beweist z. B. der Tolman-Effekt: Eine gestreckte Drahtspule führt Drehschwingungen um ihre Längsachse aus. Dann wirken auf die Ladungsträger in dem Draht periodisch wech-

¹⁰⁾ Das Defektelektron ist etwas völlig Anderes als das Positron, das bei Kernumwandlungen auftritt, und darf keineswegs mit ihm verwechselt werden.

Tabelle 5. Unterschiede zwischen n- und p-Leitern

Merkmal	n-Leiter	p-Leiter
Ladungsträger	negativ (Elektronen e^-)	positiv (Defektelektroden e^+)
Theoretisches Modell:	im Leitungsband befinden sich einige Elektronen	im Valenzband fehlen einige Elektronen
Hall-Effekt: Der Strom (von + nach —) fließt in der positiven x-Richtung, das Magnetbild (von N nach S) weist in die positive y-Richtung. Dann wird die positive z-Richtung	negativ	positiv
Thermospannung: In einem Thermo- element Metall — Halbleiter wird das kalte Ende des Halbleiters	negativ	positiv
In der Durchlaßrichtung eines Gleichrichters Halbleiter — Metall ist der Halbleiter	negativ	positiv
Die Leitfähigkeit der fremdstofffreien Verbindung wird erzeugt durch einen stöchiometrischen Überschuß von	Metall	Metalloid
Der Einbau der stöchiometrisch überschüssigen Komponente erfolgt meist in Form von	{ Kationen auf Zwischengitterplätzen	Kationen-Leerstellen
Die Leitfähigkeit wird vergrößert durch (Atmosphäre)	Reduktion	Oxydation
(Kationen-Substitution)	Kationen höherer Wertigkeit	Kationen kleinerer Wertigkeit
(Anionen-Substitution)	Anionen kleinerer Wertigkeit	Anionen höherer Wertigkeit

selnde Trägheitskräfte, und diese erzeugen eine Wechselspannung zwischen den Enden der Spule. Aus deren Größe kann man die spezifische Ladung e/m der Ladungsträger berechnen, und zwar sowohl ihr Vorzeichen wie ihren Betrag. Bei allen untersuchten Stoffen hat man aus derartigen Versuchen genau den aus der Ablenkung freier Elektronen in elektrischen oder magnetischen Feldern bekannten Wert erhalten, auch bei Metallen mit anomalem Hall-Effekt [42], deren Leitungseigenschaften man formal durch das Wandern von Defektelektronen zu beschreiben hat. — Ähnliche Verhältnisse kann man auch in der Spektroskopie freier Atome finden. Die enge Verwandtschaft zwischen den Spektren der Alkalimetalle und der Halogene läßt sich dadurch verstehen, daß in den Alkalimetallen ein Elektron mehr, in den Halogenen dagegen ein Elektron weniger enthalten ist, als zur Auffüllung abgeschlossener Schalen benötigt werden, d. h. das in den Halogenen fehlende Elektron hat ähnliche Wirkungen wie eine überschüssige positive Ladung oder allgemeiner ausgedrückt: Einige in einem größeren abgeschlossenen System fehlende Elektronen verhalten sich wie eine gleiche Anzahl positiver Elektronen in dem abgeschlossenen System.

Schon an dieser Stelle soll ein fünfter Fehlordnungstyp genannt werden, der allerdings vom kristallographischen Standpunkt uninteressant ist und meist auch nicht als Fehlordnung aufgefaßt wird, nämlich eine Fehlordnung des Elektronengefüges. Modellmäßig kann man sie so beschreiben: Durch thermische Anregung übernimmt ein Ge-Atom ein Elektron von einem anderen benachbarten Atom. Dann hat das erste Atom ein überschüssiges Elektron, das zweite eines zu wenig. So entsteht durch das erste Atom eine n-Leitung, durch das zweite gleichzeitig eine p-Leitung. Dieser Fehlordnungstyp ist die Ursache für die von Gitterstörungen unabhängige Eigenleitung, die bei sehr reinen Stoffen schon bei niedrigen Temperaturen gemessen werden kann und bei zunehmendem Störstellengehalt auf immer höhere Temperaturen beschränkt wird.

b) Verbindungen

In ähnlicher Weise wie das elektrische Verhalten der halbleitenden Elemente kann auch das Verhalten der nichtmetallisch leitenden Verbindungen durch eine Fehlordnung des Gitters beschrieben werden.

Die häufigsten Fehlordnungstypen von stöchiometrisch zusammengesetzten Verbindungen A^+B^- ohne Zusatz von Fremdionen sind in Tab. 6a zusammengestellt [62, 145, 178]. Der nur der Vollständigkeit halber aufgeführte Substitutionstyp, bei dem zwei verschiedene Gitterbausteine ihre

Tabelle 6a

Fehlordnungstypen einfacher Ionenverbindungen A^+B^-

Symbole für die Störstellen:

$A \bigcirc$ = A auf Zwischengitterplatz (Additionstyp)

$A \square$ = A-Leerstelle (Subtraktionstyp)

$A \bullet (B)$ = A auf einem B-Platz (Substitutionstyp)

e^-, e^+ = freies Überschuß- und Defektelektron

$;, \times, ' , ''$ = Ladung der Störstelle (positiv, neutral, negativ) relativ zum ungestörten Gitter

Art der Fehlordnung	Beispiel	Leistungsart
Ionen-Fehlordnungen		
$A \bigcirc \cdot = A \square'$	AgCl	reine Kationenleitung
$B \bigcirc' = B \square \cdot$	BaCl ₂	reine Anionenleitung
$A \square' = B \square \cdot$	KCl	gemischte Ionenleitung
$A \bigcirc \cdot = B \bigcirc \cdot$	CaF ₂ (?)	gemischte Ionenleitung
$A \bullet'' (B) = B \bullet'' (A)$	—	—
Elektronen-Fehlordnungen		
$e^- = e^+$	Cu ₂ O	} Elektronen-Eigenleitung
$Fe^{3+} \bullet \cdot (Fe^{2+}) = Fe^{2+} \bullet' (Fe^{3+})$	Fe ₃ O ₄	
$Ni^{3+} \bullet \cdot (Ni^{2+}) = Ni^{2+} \bullet' (Ni^{3+})$	NiO	

Das Gleichheitszeichen in Spalte 1 bedeutet gleiche Konzentrationen der beiden Störstellen.

Plätze vertauscht haben, kommt bei Ionengittern nicht vor, weil durch die großen Coulombpotentiale infolge der doppelten Ladungen der Störstellen die Energie zur Schaffung dieser Fehlordnung zu groß wird. Der wichtigste Unterschied gegenüber den Elementen ist das gleichzeitige Auftreten von zwei Fehlordnungstypen in gleicher Konzentration. Da die fehlgeordneten Gitterbausteine in den Verbindungen eine elektrische Ladung besitzen, kann nur so die elektrische Neutralität des Gitters gewahrt bleiben. Allgemein bekannt sind die Ionenfehlordnungen. Sie sind für alle Transportvorgänge in Kristallen, also auch für die Ionenleitung, von Bedeutung. Bei Fehlordnung nur eines Teilgitters (FRENKEL'sche Fehlordnung) ist nur diese eine Ionenart beweglich; wenn beide Teilgitter fehlgeordnet sind, können sich dagegen grundsätzlich beide Ionenarten am Strom beteiligen. — Eine Elektronenleitung wird nur selten durch eine Ionenfehlordnung verursacht.

Die zweite Gruppe der Elektronenfehlordnungen läßt sich in den meisten Fällen in der Kristallstruktur überhaupt nicht nachweisen. Trotzdem sind gerade diese als Ursachen für die Elektronenleitung besonders wichtig. Die erste der Tabelle $e^+ = e^-$ ist die gleiche, die bereits beim Ge beschrieben wurde. Die zweite bedeutet einen Ladungswechsel zwischen zwei Ionen desselben Elements, die in verschiedenen Wertigkeitsstufen in das Gitter eingebaut sind. Sie erfolgt vor allem dann, wenn sich beide Ionen an äquivalenten Gitterpunkten befinden. Der dritte Fehlordnungstyp entspricht dem ersten insofern, als durch die Fehlordnung gleichzeitig negative und positive Ladungen entstehen. Er unterscheidet sich von ihm durch die Bindung dieser Ladungen an normale Gitterbausteine, die dadurch umgeladen werden und so in eine andere Wertigkeitsstufe übergehen. Dieser Typ tritt darum vor allem bei den Verbindungen der Übergangsmetalle in den Nebengruppen des periodischen Systems auf, weil diese nach den Erfahrungen der Chemie ihre Wertigkeit besonders leicht ändern können.

Welcher Typ bei rein thermischer Fehlordnung entsteht, hängt wieder von den Fehlordnungsenergien ab. Bei den Ionenfehlordnungen werden vorzugsweise die Ionen mit kleinerem Radius, kleinerer Ladung und kleinerer Polarisierbarkeit fehlgeordnet. Unterscheiden sich die beiden Ionenarten in diesen Eigenschaften zu wenig, so entstehen meist Leerstellen in beiden Teilgittern (SCHOTTKY'sche Fehlordnung), weil die gleichfalls denkbare Besetzung von Zwischengitterplätzen mit beiden Ionenarten zusätzlich ein wenig dicht gepacktes Gitter voraussetzt. Die Unterschiede in den Fehlordnungsenergien sind auch der Grund, warum meist nur zwei Fehlordnungstypen gleichzeitig auftreten. Ein dritter mit einer um $4E$ größeren Fehlordnungsenergie kommt nach dem BOLTZMANN-Gesetz nur in einer $e^{-4E/kT}$ mal kleineren Konzentration vor. Immerhin haben neue Arbeiten über den photographischen Prozeß an Silberhalogeniden ergeben, daß dort neben der überwiegenden FRENKEL'schen Fehlordnung auch die SCHOTTKY'sche in geringer Konzentration auftritt, und daß gerade sie für die photographischen Vorgänge wichtig ist. Genauer müßte man für das AgCl also schreiben $Ag^+ \square' = Ag^+ O^- + B^- \square'$ und $B^- \square' \ll Ag^+ O^-$.

Es ist seit langem bekannt, daß das chemische Gesetz der konstanten Proportionen für feste Stoffe nur ein Grenzgesetz ist [95]. Manchmal sind die

Abweichungen nur eben merklich, gelegentlich kommen aber auch fast lückenlose Übergänge zwischen zwei valenzmäßig allein zu erwartenden Verbindungen vor, ohne daß sich diese beiden Verbindungen als getrennte Phasen bilden. Auch hierfür ist die Fehlordnung des Gitters der Grund. Ein einzelnes O-Atom kann entweder 1 Atom Cu zu CuO oder 2 Atome zu Cu₂O binden. Zwischenstufen sind nicht möglich. Anders im Kristallgitter. Das Cu₂O-Gitter ist sehr wohl in der Lage, eine beträchtliche Menge Sauerstoff überschüssig einzubauen, vom Standpunkt des Chemikers also eine stetige Folge von Verbindungen zu bilden, die nach ihrem Sauerstoffgehalt zwischen dem Cu₂O und dem CuO liegen. Das ist möglich durch eine Fehlordnung des Cu₂O-Gitters, bei der eine gewisse Anzahl von Cu-Plätzen nicht besetzt wird (Fig. 6). Die Entfernung der positiv geladenen Cu⁺-Ionen würde

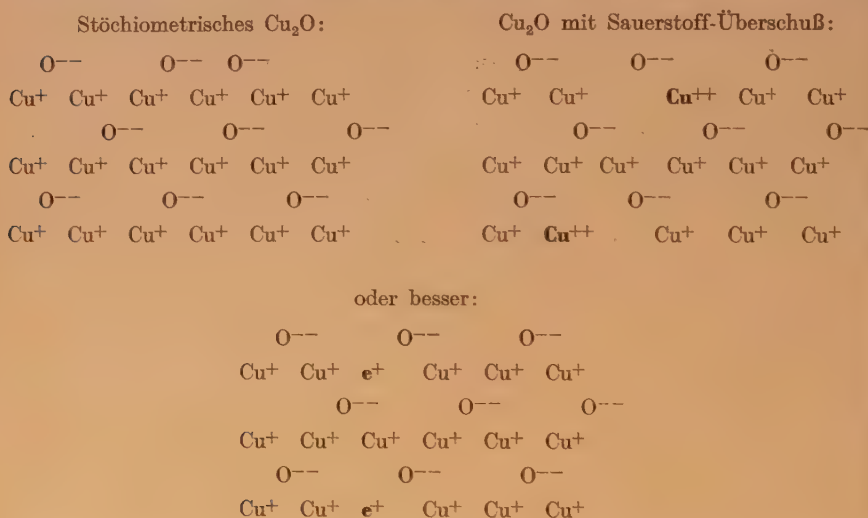


Fig. 6. Schematische Darstellung der Fehlordnung von Cu₂O mit stöchiometrisch überschüssigem Sauerstoff.

jedoch eine starke elektrische Aufladung des Gitters zur Folge haben. Sie wird dadurch vermieden, daß eine gleiche Anzahl von Cu⁺-Ionen aus dem einwertigen in den zweiwertigen Zustand übergeht [76]. Symbolisch wäre der Sauerstoffüberschuß, also durch Cu⁺ □' + Cu²⁺ ●' (Cu⁺) zu beschreiben. Da sowohl die Cu⁺-Leerstellen, wie auch die zweiwertigen Cu²⁺-Ionen eine elektrische Raumladung relativ zum ungestörten Gitter besitzen, ziehen sich beide Störstellen an und befinden sich darum bei tiefen Temperaturen nebeneinander im Gitter. Nun besteht aber im allgemeinen kein Anlaß, ein bestimmtes Cu⁺-Ion neben einer Leerstelle durch eine doppelte Ladung auszuzeichnen. Sinnvoller ist es, die Ladung in die Leerstelle selbst hineinzusetzen. So kann man diese Fehlordnung auch als einen Substitutionstyp auffassen, bei dem ein Cu⁺-Ion durch ein Defektelektron ersetzt ist, und ihn durch das Symbol e⁺ ● (Cu⁺) oder einfacher durch Cu⁺ □^x beschreiben.

Das Neutralzeichen \times besagt ja, da alle Ladungen relativ zum ungestörten Gitter angenommen werden, daß der unbesetzte Cu^+ -Platz die gleiche Ladung wie im ungestörten Gitter hat, d. h. daß die fehlende Ladung des Cu^+ -Ions durch ein Defektelektron, über dessen Bindungsart man sich nicht einmal genauer festzulegen braucht, neutralisiert wird. Dieses Defektelektron verursacht nun in genau der gleichen Weise eine Elektrizitätsleitung, wie das von einem B-Atom abgespaltene im Ge-Gitter, also eine p-Leitung. So ermöglicht die Fehlordnung des Gitters Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung und in ähnlicher Weise den Einbau von Fremdatomen, sowie als Folge davon eine Elektrizitätsleitung, die der stöchiometrisch zusammengesetzten Verbindung fehlt.

Verschiedene Möglichkeiten für den Einbau einer stöchiometrisch überschüssigen Komponente und von Fremdatomen in ein Kristallgitter sind in Tab. 6b angegeben. Die Zusammenstellung erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit, es sind vielmehr einige typische Fälle ausgewählt worden, bei denen auch der Einfluß der überschüssigen Komponente auf die elektrische Leitfähigkeit bekannt ist. Die Art des Einbaues wird durch chemische Reaktionsgleichungen beschrieben, in denen die Störstellen des Kristallgitters, dargestellt durch die in Tab. 6a erläuterten Symbole, als Reaktionspartner erscheinen. D. h.: Man faßt das Kristallgitter als Lösungsmittel für die Störstellen auf. Diese Auffassung von den Fehlordnungszuständen gestattet zunächst eine einfache symbolische Beschreibung, sie bildet aber zugleich die Grundlage für ihre quantitative Behandlung. Man überträgt dazu die an Reaktionen in Gasen und verdünnten Lösungen erprobten Verfahren der chemischen Gleichgewichtslehre und der Reaktionskinetik auf die Fehlordnungsreaktionen in Kristallen.

Nach der Art des Einbaues kann man drei prinzipiell verschiedene Gruppen unterscheiden: 1. Echte Lösungen. 2. Lösungen, die durch Reduktion entstehen. 3. Lösungen, die durch Oxydation entstehen. Im ersten Fall erscheint kein freies Metalloid in der Reaktionsgleichung, im zweiten Fall entsteht es, meist Sauerstoff, im dritten Fall wird es zu dem Einbau verbraucht. Die Unterteilung nach diesem Gesichtspunkt ist mit Rücksicht auf die elektrische Leitfähigkeit zweckmäßig. Es ist aber zu beachten, daß die Einordnung eines Systems in eine dieser drei Gruppen nur bei Kenntnis der beiden Komponenten und der Art des Einbaues möglich ist. Be wird in TiO_2 durch Reduktion des BeO auf Zwischengitterplätzen eingelagert. Würde es an Stelle von Ti auf Gitterplätzen eingebaut, so müßte das BeO wegen $\text{BeO} \rightarrow \text{Be}^{++} \bullet (\text{Ti}^{4+})'' + 2 \text{e}^- + \text{TiO}_2 - \frac{1}{2} \text{O}_2$ oxydiert werden.

In jedem Einzelfall wird von den verschiedenen Möglichkeiten für eine Lösung der zweiten Komponente wieder die mit der geringsten Fehlordnungsenegie realisiert. Im allgemeinen werden die beiden Fehlordnungstypen der stöchiometrisch zusammengesetzten Verbindung auch zum Einbau einer stöchiometrisch überschüssigen Komponente und darüber hinaus auch oft zum Einbau von gitterfremden Elementen in den Kristall benutzt. Einen weiteren Anhaltspunkt bieten die Erfahrungen der Chemie. Stets sind die Fehlordnungszustände begünstigt, bei denen alle Ionen nur in solchen Wertigkeitsstufen auftreten, die aus der Chemie bekannt sind.

Tabelle 6b. Fehlordnungstypen von Lösungen

(Die Störstellen sind durch die gleichen Symbole bezeichnet wie in Tab. 6a)

Erläuterung des Typs	Beispiel	Art des Einbaus
Echte Lösungen		
Normale Mischkristalle	$\text{KCl} + \text{NaCl}$ $\text{KCl} + \text{KBr}$	$\text{Na}^+ \bullet \times (\text{K}^+) + \text{KCl}$ $\text{Br}^- \bullet \times (\text{Cl}^-) + \text{KCl}$
Anomale Mischkristalle durch Einbau von Fremddionen abweichender Wertigkeit, Ladungskompensation durch Leerstellen	$\text{KCl} + \text{CaCl}_2$ $\text{AgCl} + \text{Ag}_2\text{S}$	$\text{Ca}^{2+} \bullet \bullet (\text{K}^+) + \text{K}^+ \square' + 2 \text{KCl}$ $\text{S}^{--} \bullet \bullet (\text{Cl}^-) + \text{Cl}^- \square' + 2 \text{AgCl}$
Ladungskompensation in anomalen Mischkristallen durch zwei verschiedene Fremddionen abweichender Wertigkeit	$\text{ZnS} + \frac{1}{2} (\text{Cu}_2\text{S} + \text{Al}_2\text{S}_3)$ $\text{ZnS} + \text{CuCl}$	$\frac{1}{2} (\text{Cu}_2\text{S} + \text{Al}_2\text{S}_3) \rightarrow \text{Cu} \bullet \bullet' (\text{Zn}) + \text{Al} \bullet \bullet (\text{Zn}) + 2 \text{ZnS}$ $\text{CuCl} \rightarrow \text{Cu} \bullet \bullet' (\text{Zn}) + \text{Cl} \bullet \bullet (\text{S}) + \text{ZnS}$
Lösungen, die durch Reduktion entstehen, beim Einbau der Störstellen wird Metallloid frei		
Metallüberschuß auf Zwischengitterplätzen	$\text{ZnO} + \text{Zn}$	ungestörtes Gitter $\rightarrow \text{ZnO}^\times + \frac{1}{2} \text{O}_2$
Metallüberschuß durch Anionen-Leerstellen	$\text{KCl} + \text{K}$	ungestörtes Gitter $\rightarrow \text{Cl}^- \square \times + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$
Fremdmetall auf Zwischengitterplätzen	$\text{TiO}_2 + \text{BeO}$	$\text{BeO} \rightarrow \text{BeO} \times + \frac{1}{2} \text{O}_2$
Gitterfremde Kationen höherer Wertigkeit auf Kationenplätzen	$\text{ZnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$	$\rightarrow 2 \text{Cr} \bullet \times (\text{Zn}) + 2 \text{ZnO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$
Gitterfremde Anionen kleinerer Wertigkeit auf Anionenplätzen	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{CuCl}$	$\rightarrow 2 \text{Cl} \bullet \times (\text{O}) + \text{Cu}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$
Lösungen, die durch Oxydation entstehen, beim Einbau der Störstellen wird Metallloid verbraucht		
Metallloidüberschuß durch Kationen-Leerstellen	$\text{NiO} + \text{O}$ $\text{CuJ} + \text{J}$	ungestörtes Gitter $\rightarrow \text{Ni} \square \times + \text{NiO} - \frac{1}{2} \text{O}_2$ ungestörtes Gitter $\rightarrow \text{Cu} \square \times + \text{CuJ} - \frac{1}{2} \text{J}_2$
Gitterfremde Kationen kleinerer Wertigkeit auf Kationenplätzen	$\text{NiO} + \text{Li}_2\text{O}$	$\rightarrow 2 \text{Li} \bullet \times (\text{Ni}) + 2 \text{NiO} - \frac{1}{2} \text{O}_2$

Durch den Einbau einer zweiten Komponente entstehen Störstellen in einem zuvor idealen Kristall, und diese können, wie am Cu_2O gezeigt wurde, die elektrische Leitfähigkeit stark beeinflussen. Hat die Störstelle eine kleine Ionisierungsarbeit, so kann von ihr durch thermische Anregung ein Elektron abgespalten werden. Sie ist also ein Donator und es entsteht eine n-Leitung. Dieser Fall entspricht dem Zusatz von P zu Ge und liegt meist vor, wenn die Störstellen durch Reduktion entstehen: In der neutralen Störstelle $\text{Cr}^{\bullet\bullet}(\text{Zn})$ z. B. befindet sich ein Cr^{++} -Ion auf einem Zn^{++} -Platz. Da Cr aber den 3-wertigen Zustand bevorzugt, gibt die Störstelle leicht ein Elektron ab. Und ebenso geht das Cl^{-} in $\text{Cl}^{\bullet}(O)$ durch Abgabe eines Elektrons leicht in den 1-wertigen Zustand Cl^{\bullet} über. Hat die Störstelle dagegen eine große Elektronenaffinität, so kann sie durch thermische Anregung des Gitters ein Elektron aus dem Gitterverband anlagern, formal also ein Defektelektron abspalten. Sie ist somit ein Akzeptor und erzeugt eine p-Leitung. Wie beim Cu_2O wird dieser Fall durch eine Oxydation beim Einbau der Störstellen realisiert.

Durch die Bildung von Störstellen wird ein Gitter oft verfärbt. Die farbigen Edelsteine (z. B. Rubin: Cr in Al_2O_3) und die Alkalihalogenide mit Alkaliüberschuß sind bekannte Beispiele. Das vierwertige Pr färbt ThO_2 tief braun, obwohl beide Komponenten ThO_2 und Pr_2O_3 fast farblos sind. Vierwertiges V in ZrSiO_4 ist ein wichtiges blaues Pigment für die keramische Industrie. Einwertiges Li in NiO färbt das grüne NiO schwarz, weil hier die Defektelektronen nur ganz lose gebunden sind und darum kontinuierlich absorbieren wie die freien Elektronen in Kristallen. An diesen Beispielen, die aus einer großen Anzahl herausgegriffen sind, „sieht“ man (in des Wortes wahrster Bedeutung), daß die Elektronen an Störstellen lockerer gebunden sind als im ungestörten Gitter und infolgedessen bereits durch thermische Anregung frei beweglich werden können.

§ 4. Einteilung der Halbleiter nach ihrem Fehlordnungstyp

Die sich seit etwa einem Jahrzehnt in ungeahntem Maße ausweitende Erforschung der Halbleiter hat zwar viele Widersprüche aufgeklärt, die noch vor nicht sehr langer Zeit die ganze Halbleiterphysik sehr unübersichtlich machten, so daß heute ein im großen und ganzen recht befriedigendes Bild von den Leitungsvorgängen entworfen werden kann. Sie hat aber auch so viele neue unerwartete Tatsachen ans Licht gebracht, daß von einer endgültigen Beherrschung dieses Gebiets nach wie vor nicht die Rede sein kann. Wenn hier nun der Versuch unternommen wird, die Halbleiter nach bestimmten Fehlordnungstypen zu klassifizieren, so kann damit keinesfalls behauptet werden, daß alle in dieses Schema eingeordnet werden können. Es ist durchaus möglich, daß neue Erkenntnisse Erweiterungen verlangen.

In der Tab. 7 sind die verschiedenen Leitungstypen zusammengestellt, die bis jetzt bekannt sind. Außer Beispielen mit einer Beschreibung des Leitungsmechanismus durch chemische Reaktionsgleichungen enthält sie in der zweiten Spalte eine Angabe darüber, ob bei dem betreffenden Leitungstyp Proben verschiedener Herkunft stets die gleiche spezifische Leitfähigkeit besitzen oder nicht. Der erste Fall wird als Eigenleitung, der zweite als Störstellen- oder kürzer Störleitung bezeichnet. Es ist zweck-

Tabelle 7
Einteilung der Halbleiter nach ihrem Fehlordnungstyp

Erläuterung der Fehlordnung	Leitungsart	Beispiel	
		Leitungs- typ	Grund- gitter
Reine Elemente			
Elektronen-Fehlordnung	Gitter-Eigenleitung	n + p	Ge
Kristallographische Fehlordnung . .	Störleitung	p	Ge
Thermodynamisches Fehlordnungsgleichgewicht			ungestörtes Gitter $\rightarrow e^- + e^+$ Ge \square' \rightarrow Ge $\square'' + e^+$
Elemente mit Fremdatomen			
Einbau von Atomen gleicher Wertigkeit	Störstellen-Eigenleitung	p	Te
			ungestörtes Gitter \rightarrow Te $\square' + e^+$
Einbau von Atomen höherer Wertigkeit	Störleitung	n	Ge
			$\text{Sn} \bullet \times (\text{Ge}) \rightarrow \text{Sn} \bullet \bullet (\text{Ge}) + e^-$
Einbau von Atomen kleinerer Wertigkeit	Störleitung	n	Ge
			$\text{Sb} \bullet \times (\text{Ge}) \rightarrow \text{Sb} \bullet \bullet (\text{Ge}) + e^-$
	Störleitung	p	Ge
			$\text{In} \bullet \times (\text{Ge}) \rightarrow \text{In} \bullet \bullet (\text{Ge}) + e^+$
Stöchiometrisch zusammengesetzte Verbindungen			
Elektronen-Fehlordnung	Gitter-Eigenleitung	n + p	Cu_2O
Thermodynamisches Fehlordnungsgleichgewicht			ungestörtes Gitter $\rightarrow e^- + e^+$
Ionen verschiedener Ladung an äquivalenten Plätzen (Valenzhalbleiter)	Störstellen-Eigenleitung	p	Cr_2O_3
			ungestörtes Gitter $\rightarrow \text{Cr} \square''' + \text{Cr} \circ \bullet \bullet + e^+$
	Gitter-Eigenleitung	n + p	Fe_3O_4
			ungestörtes Gitter $\rightarrow \left\{ \text{Fe}^{3+} \bullet \bullet (\text{Fe}^{2+}) + e^- \right. \\ \left. \text{Fe}^{2+} \bullet \bullet (\text{Fe}^{3+}) + e^+ \right\}$
Offenband-Halbleiter	Gitter-Eigenleitung	n + p	CoO
			ungestörtes Gitter $\rightarrow \left\{ \text{Co}^{3+} \bullet \bullet (\text{Co}^{2+}) + e^+ \right. \\ \left. \text{Co}^+ \bullet \bullet (\text{Co}^{2+}) + e^- \right\}$

Nichtstöchiometrisch zusammengesetzte Verbindungen

Metallüberschuß		ZnO	ZnO \times	\rightarrow ZnO \cdot + e $^{-}$
Metallunterschuß		NiO	NiO \square	\rightarrow NiO \cdot + e $^{+}$
Amphotere Halbleiter		PbS	$\left\{ \begin{array}{l} \text{S} \square \times \\ \text{Pb} \square \times \end{array} \right.$	\rightarrow S \square \cdot + e $^{-}$ \rightarrow Pb \square \cdot + e $^{+}$
Thermodynamisches Dissoziations- gleichgewicht		ZnO NiO	$\left\{ \begin{array}{l} \text{n} \\ \text{p} \end{array} \right.$ n oder p	\rightarrow ZnO \cdot + $\frac{1}{2}$ O $_2$ + e $^{-}$ \rightarrow NiO \cdot + NiO — $\frac{1}{2}$ O $_2$ + e $^{+}$

Verbindungen mit gitterfremden Bausteinen

Fremde Kationen auf Zwischengit- terplätzen		TiO $_2$	BeO	\rightarrow BeO \cdot + e $^{-}$
Substitution mit Kationen gleicher Wertigkeit		$\left\{ \begin{array}{l} \text{n} \\ \text{p} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Eu} \bullet \times (\text{Sr}) + \text{h}\nu \\ \text{Ag} \bullet \times (\text{Zn}) \\ \text{Si} \bullet \times (\text{Ti}) \\ \text{Zr} \bullet \times (\text{Ti}) \end{array} \right.$	\rightarrow Eu \bullet \cdot (Sr) + e $^{-}$ \rightarrow Ag \bullet \cdot (Zn) + e $^{+}$ \rightarrow Si \bullet \cdot (Ti) + e $^{-}$, K nimmt zu \rightarrow Zr \bullet \cdot (Ti) — e $^{-}$, K nimmt ab
Substitution mit Kationen höherer Wertigkeit		$\left\{ \begin{array}{l} \text{n} \\ \text{p} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cr} \bullet \times (\text{Zn}) \\ \text{Cr} \bullet \times (\text{Ni}) \end{array} \right.$	\rightarrow Cr \bullet \cdot (Zn) + e $^{-}$, K nimmt zu \rightarrow Cr \bullet \cdot (Ni) — e $^{+}$, K nimmt ab
Substitution mit Kationen kleinerer Wertigkeit		$\left\{ \begin{array}{l} \text{n} \\ \text{p} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Li} \bullet \times (\text{Zn}) \\ \text{Li} \bullet \times (\text{Ni}) \end{array} \right.$	\rightarrow Li \bullet \cdot (Zn) — e $^{-}$, K nimmt ab \rightarrow Li \bullet \cdot (Ni) + e $^{+}$, K nimmt zu
Substitution mit Anionen höherer Wertigkeit		n	S \bullet \cdot (Cl) + h ν	\rightarrow S \bullet \times (Cl) + e $^{-}$
Substitution mit Anionen kleinerer Wertigkeit		n	CuCl	\rightarrow Cl \bullet \cdot (O) + e $^{-}$

mäßig, die verschiedenen Typen der Eigenleitung wieder in zwei Gruppen zu unterteilen und sie Störstellen-Eigenleitung zu nennen, wenn die Leitfähigkeit durch kristallographische Störstellen des Gitters verursacht wird, dagegen Elektronen- oder Gitter-Eigenleitung, wenn bereits die Elektronenstruktur des kristallographisch ungestörten Gitters eine Leitfähigkeit gestattet.

a) Elemente

Wegen der kleinen Anzahl von Fehlordnungsmöglichkeiten sind die Verhältnisse bei den Elementen leicht zu übersehen. In Gittern ohne Fremdatome und kristallographische Störstellen ist zunächst die Eigenleitung vorhanden, die als Elektronenfehlordnung beschrieben werden kann. Sie ist stets eine gemischte p- und n-Leitung. Jedoch haben Elektronen eine größere Beweglichkeit als Defektelekttronen, und darum erscheint das Gitter als n-Leiter. Die Eigenleitung des Ge bei hohen Temperaturen, die bereits in Abb. 1 gezeigt worden ist, ist ein Beispiel für diese Leitungsart. Nachgewiesen ist dieser Typ inzwischen auch bei fast allen anderen Elementen, soweit sie Halbleiter sind (vgl. Tab. 3, 11).

Kristallographische Störstellen kann man in Gittern ohne Fremdatome durch einen Beschuß mit Korpuskularstrahlen erzeugen [113]. Durch direkten Stoß werden Gitterbausteine von ihren normalen Plätzen herunter auf Zwischengitterplätze geworfen, und unbesetzte Gitterplätze bleiben zurück. Die besetzten Zwischengitterplätze wirken als Donatoren, die Leerstellen als Akzeptoren. Beobachtet wird im Ge nach Neutronenbeschuß eine p-Leitung, offenbar überwiegt also die Wirkung der Akzeptoren. Die Größe der Leitfähigkeit hängt von der beliebig einstellbaren Konzentration dieser Störstellen ab, es handelt sich also um eine Störleitung. Ein Kennzeichen dieser Fehlordnung ist, daß die Leitfähigkeit durch Tempern bei hohen Temperaturen und langsames Abkühlen wieder herabgesetzt wird, weil dadurch die Störstellen beseitigt werden.

Wenn bei hohen Temperaturen eine genügend große Konzentration dieser Störstellen im thermodynamischen Gleichgewicht entsteht, erhält man die gleiche p-Leitung wie zuvor, sie muß dieses Mal aber als Störstellen-Eigenleitung bezeichnet werden. Diese Leitungsart scheint beim Te vorzuliegen. Bei tiefen Temperaturen findet man immer nur eine von der Konzentration der Störstellen abhängige p-Leitung. Bei mittleren Temperaturen wechselt bei nicht zu großer Konzentration der Akzeptoren aber die p-Leitung in eine n-Leitung. Wie beim Ge liegt jetzt die normale (Gitter-) Eigenleitung vor. Bei weiter steigender Temperatur wechselt der Leitungstyp nochmals, jetzt von n- in p-Leitung (Fig. 7). Diese einmalige Besonderheit des Te [185] läßt sich quantitativ durch die Annahme eines thermodynamischen Störstellengleichgewichts deuten, in dem als Akzeptoren wirkende Leerstellen entstehen [37, 65]. Besetzte Zwischengitterplätze würden nur dann auch entstehen, wenn die Fehlordnungsenergie zur Schaffung einer Leerstelle und zur Besetzung eines Zwischengitterplatzes ungefähr gleich groß sind ($\Delta E \approx kT$). Sollte das zufällig so sein, würde auch hier wie beim Ge die Wirkung der Akzeptoren überwiegen.

Allerdings kann man den zweiten Vorzeichenwechsel des Hall-Effekts von n- zu p-Leitung bei wachsender Temperatur auch deuten, ohne einen neuen Fehlordnungstyp fordern zu müssen [68]. Wenn bei tiefen Temperaturen, wie üblich, die Beweglichkeit der Elektronen größer ist als die der Defektelektronen, wenn sie aber bei hohen Temperaturen kleiner wird, muß der Hall-Effekt ebenfalls sein Vorzeichen wechseln (vgl. § 5 f). Das wäre zwar wieder eine außergewöhnliche Besonderheit des Te, aber auch dafür lassen sich Gründe anführen. Zur endgültigen Entscheidung zwischen beiden Deutungsmöglichkeiten müssen darum wohl noch weitere Experimente abgewartet werden.

Durch schnelles Abkühlen kann man ein thermodynamisches Fehlordnungsgleichgewicht „einfrieren“. Die zurückbleibenden Störstellen sollten eine Störleitung verursachen, die im wesentlichen von der für das Gitter charakteristischen Einfriertemperatur und etwas auch von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängt. So hat man zunächst die p-Leitung im Ge gedeutet, die stets nach schnellem Abkühlen stark erhitzter Proben zurückbleibt. Genauere Untersuchungen haben diese Annahme allerdings nur teilweise bestätigt [69, 150, 158]: Bei hohen Temperaturen löst sich stets vorhandenes Cu im Ge-Gitter. Bei langsamem Abkühlen wird es in größeren Bereichen ausgeschieden und macht sich elektrisch nicht bemerkbar. Bei schnellem Abschrecken bleibt es dagegen atomar verteilt und wirkt als Akzeptor, und die p-Leitung entsteht in der üblichen Weise. Immerhin muß ein Bruchteil der so erzeugten p-Leitung anscheinend aber doch durch eingefrorene Störstellen erklärt werden.

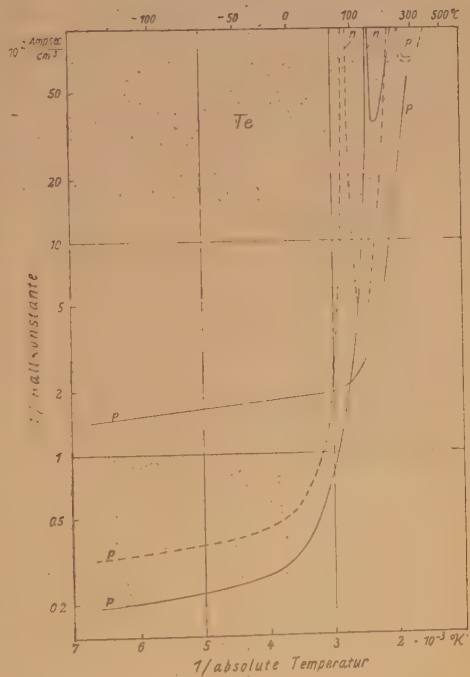


Fig. 7. Der doppelte Vorzeichenwechsel des Hall-Effekts bei Te [143]. Im Gegensatz zu allen anderen Halbleitern wird Te bei hohen Temperaturen ein p-Leiter, obwohl Proben geringer Leitfähigkeit zunächst bei tieferen Temperaturen den normalen Wechsel von p- zu n-Leitung zeigen.

Auch durch den Einbau von Fremdatomen in das Gitter kann, wie schon in § 3 auseinandergesetzt wurde, eine Leitfähigkeit erzeugt werden: Eine n-Leitung bei Substitution durch Elemente höherer Ladung, eine p-Leitung durch Elemente niedrigerer Ladung. Selbst Fremdatome aus der

gleichen Gruppe des periodischen Systems können die Leitfähigkeit vergrößern. Ge mit Sn-Zusätzen ist ein n-Leiter, dessen Leitfähigkeit eindeutig mit dem Sn-Gehalt zunimmt. Offenbar stört das Ge-Gitter die Elektronenhülle des größeren Sn-Atoms bereits so stark, daß durch thermische Anregung ein Elektron vom Sn abgespalten werden kann. Beispiele für eine Elektrizitätsleitung, die durch Fremdatome auf Zwischengitterplätzen erzeugt wird, sind anscheinend nicht bekannt.

Die Leitfähigkeit von hexagonalem Se wird durch einen Zusatz von Halogen vergrößert und durch Tl wieder herabgesetzt. Diese Tatsachen passen nicht in das für Ge gültige Schema, wonach durch Zusätze höherer Wertigkeit eine n-Leitung und durch Zusätze niedriger Wertigkeit eine p-Leitung erzeugt wird. Der Widerspruch wird gelöst durch die aus der verschiedenen Kristallstruktur folgenden Unterschiede in der Fehlordnung. Im hexagonalen Se-Gitter bilden die Se-Atome eindimensionale Ketten, zwischen denen — also auf Zwischengitterplätzen — Halogen eingebaut werden kann. Wegen der großen Elektronenaffinität des neutralen Halogens bindet dieses ein Elektron aus der Se-Kette. Halogene im Se-Gitter sind also Akzeptoren und erzeugen eine p-Leitung. Neutrales Tl mit 3 locker gebundenen Elektronen ist ein wirksamer Donator im Se-Gitter. Eine leichte Abgabe von Elektronen bedeutet aber zugleich auch eine feste Bindung von Defektelektronen. Darum erniedrigt der Donator Tl die Leitfähigkeit des durch Halogenzusätze p-leitenden Se. Chemisch gesprochen bedeutet der Zusatz von Halogen und Tl zum Se die Lösung von elektrisch unwirksamen Tl-Halogenid in Se. Wegen ausführlicherer Angaben und der zahlreichen weiteren Zusätze, deren Einfluß auf die Leitfähigkeit des Se untersucht worden ist, sei auf die Literatur verwiesen, die im „Gmelin“ [3] leicht zugänglich zusammengestellt ist.

b) Stöchiometrisch zusammengesetzte Verbindungen

In stöchiometrisch zusammengesetzten reinen Verbindungen sind zunächst die gleichen Leitungstypen möglich wie bei den Elementen. Als Beispiel für die Gitter-Eigenleitung wurde in Fig. 1 bereits das Cu_2O genannt, jedoch sind inzwischen noch zahlreiche weitere Beispiele bekannt geworden. Von den in diesem Referat bereits erwähnten Halbleitern seien genannt die zu den Elementen der vierten Gruppe isoelektronischen Verbindungen GaAs, InSb usw. sowie die Mg-Verbindungen Mg_2Si , Mg_2Ge und Mg_2Sn . Obwohl die Eigenleitung erst recht spät entdeckt wurde, nachdem schon viele Untersuchungen über Halbleiter durchgeführt waren, scheint sie bei fast allen Halbleitern nachweisbar zu sein, wenn man sie nur sauber genug herstellt. Sie ist bei nahezu allen Elementen gefunden worden und kann bei Verbindungen anscheinend nur dann nicht nachgewiesen werden, wenn diese sich bereits bei Temperaturen zersetzen, bei denen die Eigenleitung noch von der stets vorhandenen Störleitung verdeckt wird.

Zu der am Ge besprochenen Störleitung durch eine einfache Fehlordnung des Gitters — dort durch Neutronenbeschuß erzeugt — gibt es bei den Verbindungen kein sicheres Gegenbeispiel. Durch alle Maßnahmen zur Erzeugung fehlgeordneter Gitterbausteine kann die Verbindung auch chemisch zersetzt werden. Dann aber ist es immer fraglich, ob die entstandene Leitfähigkeit wirklich durch die fehlgeordneten Gitterbausteine oder ob sie durch die Zersetzungsprodukte verursacht wird.

Die gleiche Frage muß zuvor beantwortet werden, wenn man die Eigenleitung einer Verbindung durch ein thermodynamisches Fehlordnungsgleichgewicht deuten will. Und ebenso muß in einem solchen Fall die Möglichkeit einer normalen Gittereigenleitung ausgeschlossen werden. Beim Te, das bei den Elementen als einziges Beispiel für diesen Leitungstyp genannt werden konnte, wies das ungewöhnliche Verhalten des Hall-Effekts auf einen besonderen Leitungstyp hin; unter den Verbindungen scheint beim Cr_2O_3 ein ähnlicher vorzuliegen [80]. Die erste Frage, ob sich das Cr_2O_3 merklich bei den Versuchstemperaturen zersetzt, läßt sich verneinen, denn sonst müßte der Dissoziationsgrad und damit die Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck der Umgebung abhängen. Eine gewöhnliche Gittereigenleitung kann nicht vorliegen, weil Cr_2O_3 ein p-Leiter ist¹¹⁾.

Als Fehlordnungstyp des Cr_2O_3 kann man eine FRENKEL'sche Fehlordnung des Cr-Teilgitters mit unbesetzten Gitterplätzen und besetzten Zwischengitterplätzen erwarten, weil im allgemeinen die Ionen mit kleinerem Radius und kleinerer Polarisierbarkeit bevorzugt fehlgeordnet werden. Die höhere Ladung des Cr^{3+} -Ions, die eine Fehlordnung des nur zweifach geladenen Sauerstoffs begünstigen würde, wird völlig wettgemacht durch die Gitterstruktur, die eindeutig eine Fehlordnung der Cr-Ionen erleichtert. Cr_2O_3 kristallisiert im Korundgitter, einer hexagonal dichtesten Packung der O^{2-} -Ionen, in der die Cr^{3+} -Ionen $\frac{2}{3}$ der vorhandenen oktaedrischen Lücken besetzen. Die FRENKEL'sche Fehlordnung bedeutet in diesem Fall lediglich, daß sich ein Cr^{3+} -Ion nicht in der ihm zukommenden Lücke befindet, sondern in einer der normalerweise unbesetzten. Offenbar erfordert diese Art von Fehlordnung nur eine kleine Energie, so daß schon bei mäßigen Temperaturen eine beträchtliche Anzahl von Cr^{3+} -Ionen fehlgeordnet ist. Diese Ionen erzeugen aber an ihren falschen Plätzen eine positive Raumladung. Dadurch wird die Abspaltung eines Defektelektron von diesen fehlgeordneten Cr^{3+} -Ionen erleichtert, und so entsteht die beobachtete p-Leitung.

Außer diesen schon von den Elementen bekannten Leitungsarten gibt es in Verbindungen noch zwei weitere, denen die beiden letzten Typen der Elektronenfehlordnung in Tab. 6a zugrunde liegen.

Die erste ist die Besetzung von äquivalenten Gitterplätzen mit Ionen des gleichen Elements, aber in verschiedenen Wertigkeitsstufen [166]. Ein Musterbeispiel ist der Magnetit Fe_3O_4 , der als inverser Spinell kristallisiert: die 32 O^{2-} -Ionen der Elementarzelle bilden eine kubisch dichteste Packung mit 64 tetraedrischen und 32 oktaedrischen Lücken. Die 8 zweiwertigen Eisenionen und 8 von den dreiwertigen besetzen oktaedrische Lücken. Die restlichen 8 besetzen tetraedrische Lücken. Es befinden sich also abwechselnd zwei- und dreiwertige Fe-Ionen an äquivalenten Gitterplätzen, nämlich in oktaedrischen Lücken. Darum ist ein Ladungsaustausch $\text{Fe}^{++} + \text{Fe}^{+++} \rightarrow \text{Fe}^{+++} + \text{Fe}^{++}$ ohne großen Energieaufwand möglich. Er erfolgt

¹¹⁾ Das ist kein eindeutiger Beweis, denn ausnahmsweise könnte ja die Beweglichkeit der Elektronen kleiner sein als die der Defektelektronen. Aber auch aus anderen Beobachtungen kann man folgern, daß im Cr_2O_3 auch bei hohen Temperaturen keine Überschußelektronen in einer mit den Defektelektronen vergleichbaren Menge auftreten.

in einem äußeren elektrischen Feld in der Feldrichtung und bedingt so eine elektrische Leitfähigkeit. Anscheinend ist noch nicht untersucht, ob sie eine n- oder p-Leitung ist. Der Mechanismus ähnelt indessen der normalen (Gitter-) Eigenleitung so sehr, daß eine Beschreibung als gemischte n- und p-Leitung zutreffen dürfte. Wegen der großen Anzahl von Ionen, die ihre Ladungen austauschen können, ist die Leitfähigkeit des Fe_3O_4 fast so groß wie die der Metalle. Wegen der Behinderung des Ladungsaustausches durch Fremdionen und Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung (die Folge $\text{Fe}^{++} \rightarrow \text{Fe}^{+++} \rightarrow \text{Fe}^{++} \dots$ wird dann durch Ionen falscher Wertigkeit unterbrochen) ist sie in stöchiometrisch zusammengesetztem Fe_3O_4 am größten, eine seltene Eigenschaft bei Halbleitern [166].

In Fe_3O_4 und den daraus abgeleiteten Halbleitern ist das Prinzip des Valenzwechsels auch in feineren Zügen nachgeprüft worden. Ersetzt man im Fe_3O_4 die dreiwertigen Fe-Ionen in oktaedrischer Umgebung durch Al, so erhält man den Spinell Fe_2AlO_4 . Seine Leitfähigkeit ist rund 10^3 mal so klein, wie die des Fe_3O_4 ¹²⁾. Wenn man die zweiwertigen Fe-Ionen in oktaedrischer Umgebung dadurch beseitigt, daß man je drei durch zwei dreiwertige und eine Leerstelle ersetzt, erhält man $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Seine geringe Leitfähigkeit (rund 10^{11} mal so klein wie die des Fe_3O_4) hat früher oft Erstaunen erregt, da es in praktisch dem gleichen Gitter mit der gleichen Gitterkonstante kristallisiert wie das Fe_3O_4 und da die Anzahlen der Elektronen in der einzigen nicht abgeschlossenen Schale, der 3d-Schale der Fe-Ionen, mit 5 bzw. $5\frac{1}{2}$ auch nahezu übereinstimmen. Die jetzige Deutung ist einfach. Sowohl im Fe_2AlO_4 wie im Fe_2O_3 ist der Valenzwechsel der Fe-Ionen in oktaedrischer Umgebung unterbunden und daher die Leitfähigkeit gegenüber dem Fe_3O_4 erheblich herabgesetzt.

In Mischkristallen $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{ZnCr}_2\text{O}_4$ findet man einen kontinuierlichen Übergang der Leitfähigkeit des Fe_3O_4 in die des ZnCr_2O_4 . Mit wachsendem ZnCr_2O_4 -Gehalt werden die Fe^{++} - und Fe^{+++} -Ionen in oktaedrischer Umgebung immer mehr durch Cr^{+++} -Ionen verdrängt (während die Zn^{++} -Ionen die Fe^{++} -Ionen in tetraedrischer Umgebung ersetzen), und dadurch wird der Ladungsaustausch zwischen den verschiedenwertigen Fe-Ionen in zunehmendem Maße erschwert (Fig. 8).

Fe_3O_4 und die daraus abgeleiteten Halbleiter sind ferromagnetisch. Wegen ihrer geringen Wirbelstromverluste eignen sie sich gut als Spulenkern in der Hochfrequenztechnik. Sie verdrängen die bisher üblichen Kerne aus lamellierten Eisen oder aus Eisenpulver in einem isolierenden Einbettungsmittel in zunehmendem Maße. Die für diesen Zweck entwickelten „Ferroxkub“ der Philips-Werke und analoge Fabrikate anderer Firmen sind Mischferrite von ZnFe_2O_4 mit CuFe_2O_4 , MgFe_2O_4 , MnFe_2O_4 und NiFe_2O_4 .

Im Gegensatz zu Fe_3O_4 sind Co_3O_4 und Mn_3O_4 normale Spinelle, in denen alle dreiwertigen Ionen oktaedrische, alle zweiwertigen dagegen tetraedrische Lücken

¹²⁾ Auf Grund von Strukturbestimmungen muß man annehmen, daß ein geringer Bruchteil der Al-Ionen dreiwertige Fe-Ionen in tetraedrischer Umgebung ersetzt, also einige dreiwertige Fe-Ionen in oktaedrischer Umgebung beläßt. Darum ist in Fe_2AlO_4 immer noch ein Valenzwechsel, wenn auch nur in stark vermindertem Maß, möglich, und daher ist seine Leitfähigkeit für einen Halbleiter immer noch recht groß.

besetzen¹³⁾. Ein Ladungsaustausch zwischen Ionen auf äquivalenten Gitterplätzen ist darum nicht möglich und die Leitfähigkeit infolgedessen 10^8 - bis 10^9 mal so klein wie die des Fe_3O_4 .

Der auf den letzten Fehlordnungstyp der Tab. 6a zurückzuführende Leitungsmechanismus kommt vor allem bei ungesättigten Verbindungen vor. Diese sollten ausnahmslos Metalle sein, weil ja nicht alle Valenzelektronen für den Aufbau des Gitters beansprucht werden [35]. Zahlreiche Verbindungen sind in der Tat Metalle, viele aber auch Halbleiter, deren Leitfähigkeit sich als Eigenleitung erweist. Bei diesen Halbleitern steht zwar eine große Konzentration von Elektronen für die Elektrizitätsleitung zur Verfügung, nämlich alle nicht beanspruchten Valenzelektronen. Offenbar wird aber ihre Bewegung in dem Gitter durch hohe Potentialberge so stark behindert, daß die Leitfähigkeit nur von mäßiger Größe ist. Stöchiometrisch zusammengesetztes NiO ist eine Verbindung dieser Gruppe, die praktisch sogar isoliert, obwohl mit Hilfe der nicht beanspruchten freien Valenzelektronen des Ni ein Ladungsaustausch $\text{Ni}^{++} + \text{Ni}^{++} \rightarrow \text{Ni}^{+++} + \text{Ni}^+$ durch thermische Anregung möglich sein sollte. Ein bewegtes Elektron hält sich anscheinend infolge der starken Behinderung seiner Bewegung lange Zeit nahe bei dem Ni^{+++} -Ion auf, von dem es abgespalten worden ist, daß es mit großer Wahrscheinlichkeit wieder mit ihm rekombiniert, anstatt sich in Richtung eines angelegten elektrischen Feldes fortzubewegen und so einen Strom zu erzeugen. Für diese Stoffe ist von SCHOTTKY der Name Öffendband-Halbleiter geprägt worden [130, 147]. CuO ist ein weiteres Beispiel aus dieser Gruppe von Verbindungen, das genauer untersucht worden ist [54].

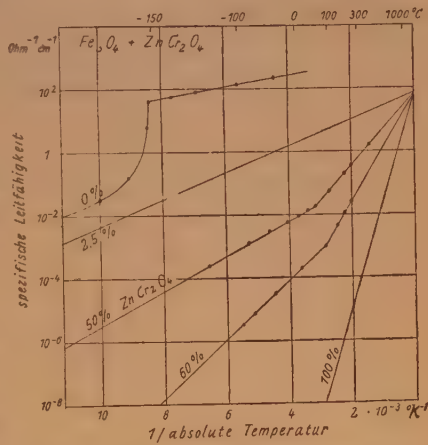


Fig. 8. Spezifische Leitfähigkeit von Fe_3O_4 (Magnetit, inverser Spinell) mit Zusätzen von ZnCr_2O_4 (normaler Spinell) [166]. Der Knick in der Kurve des reinen Fe_3O_4 wird durch Übergang der Elektronen aus einer statistischen in eine geordnete Verteilung beim Abkühlen gedeutet.

c) Nichtstöchiometrisch zusammengesetzte reine Verbindungen

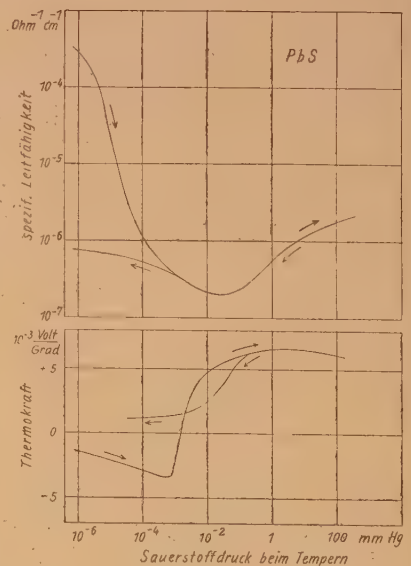
Wegen der verschiedenen Fehlordnungsmöglichkeiten eines Kristallgitters ist das chemische Gesetz der konstanten Proportionen für feste Körper nur ein Grenzgesetz (vgl. § 3). Ein stöchiometrischer Überschuß der me-

¹³⁾ Mn_3O_4 ist ein tetragonal verzerrter Spinell. Im Co_3O_4 befinden sich bei hohen Temperaturen auch einige zweiwertige Ionen in oktaedrischer Umgebung. Dann setzt der gleiche Leitungsmechanismus ein wie beim Fe_3O_4 . An diesem Beispiel ist die Bedeutung des Valenzwechsels für die Leitfähigkeit entdeckt worden [177].

tallischen Komponente, also eine teilweise Reduktion der Verbindung, verursacht eine n-Leitung, wenn die Ionisierungsarbeit der überzähligen Metallatome so klein ist, daß sie durch thermische Anregung aufgebracht werden kann. Maßgebend ist hier nicht die Ionisierungsarbeit des freien Atoms, die meist groß gegen kT ist, sondern ein durch die Einbettung in das Gitter stark herabgesetzter Wert. Umgekehrt ergibt ein Metalloid-Überschuß, also eine Oxydation, p-Leitung, wie oben am Cu_2O gezeigt wurde. Hier braucht nur noch hinzugefügt zu werden, daß manche Verbindungen sowohl einen Metall- wie auch einen Metalloidüberschuß einbauen und darum beide Leitungsarten zeigen können. Solche Verbindungen heißen amphotere Halbleiter, PbS ist ein bekanntes Beispiel (Fig. 9/10): PbS mit Pb -Überschuß ist ein n-Leiter mit relativ großer Leitfähigkeit. Durch schrittweises Tempern in einer Sauerstoffatmosphäre kann der Pb -Überschuß erniedrigt und schließlich Sauerstoff in das Gitter eingebaut werden, der im wesentlichen einem Schwefelüberschuß gleichwertig ist. Dabei sinkt die Leitfähigkeit auf ein Minimum bei stöchiometrischer Zusammensetzung des PbS und steigt dann beim Sauerstoffeinbau in das Gitter wieder an. Gleichzeitig wechseln der Hall-Effekt und die Thermokraft ihr Vorzeichen von n- zu p-Leitung. Die Leitfähigkeitsänderungen sind weitgehend reversibel. Man kann durch Beseitigung des Sauerstoffüberschusses und erneuten Einbau von überschüssigen Pb , etwa durch Erhitzen im Hochvakuum, die p-Leitung wieder in eine n-Leitung umwandeln. An dünnen PbS -Schichten mit Pb -Überschuß kann man diese Eigenschaften leicht demonstrieren, da bei Lufteinlaß die Oxydation des überschüssigen Pb und der Einbau von Sauerstoff in das Gitter bereits bei Zimmertemperatur in einigen Minuten erfolgen.

Die stöchiometrische Unschärfe kann auf sehr verschiedene Weise aus der stöchiometrisch zusammengesetzten Verbindung hergestellt werden:

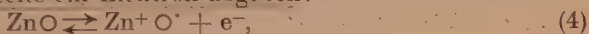
Fig. 9 und 10. Das amphotere Verhalten von PbS [88]. PbS mit Pb -Überschuß wurde bei 225°C in einer Sauerstoffatmosphäre mit den angegebenen Drucken getempert und anschließend jeweils bei Zimmertemperatur die Leitfähigkeit und die Thermokraft gemessen. Zunächst sinkt die Leitfähigkeit, wenn die Temperung bei zunehmenden Sauerstoffdrücken wiederholt wird, weil der Pb -Überschuß abnimmt. Nach Durchlaufen eines Minimums (und gleichzeitigem Vorzeichenwechsel der Thermokraft) nimmt sie wieder zu, weil jetzt Sauerstoff in das Gitter eingebaut wird und eine p-Leitung erzeugt. Durch eine Temperung bei abnehmenden Sauerstoffdrücken werden die Änderungen rückgängig gemacht, allerdings nur teilweise, da PbS bei 225°C auch im Hochvakuum noch nicht genügend reduziert wird.



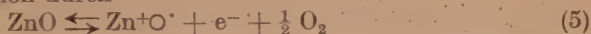
Durch chemische Methoden, durch Bestrahlen mit elektromagnetischen und Korpuskularstrahlen und durch Einfrieren von Dissoziationsgleichgewichten, die sich bei hohen Temperaturen einstellen. Die letzte Möglichkeit verdient noch eine besondere Beachtung, weil durch die Dissoziationsgleichgewichte eine Eigenleitfähigkeit der Verbindung eingestellt wird. WAGNER und seine Mitarbeiter haben eine Anzahl solcher Dissoziationsgleichgewichte untersucht und damit einen wichtigen Beitrag zur quantitativen Deutung der Leitungsvorgänge geleistet [173]. Beispielsweise wird ZnO bei höheren Temperaturen gemäß der Reaktionsgleichung



zersetzt. Das neutrale Zn wandert auf einen Zwischengitterplatz im ZnO-Gitter und kann seinerseits ein Elektron abgeben:



so daß die Bruttoreaktion durch



dargestellt werden kann. Im thermodynamischen Gleichgewicht wird durch diese Umsetzung eine bestimmte Konzentration freier Elektronen geschaffen. Der Dissoziationsgrad und folglich auch die Leitfähigkeit hängen außer von der Temperatur auch vom Sauerstoffpartialdruck der Umgebung ab, weil bei der Umsetzung freier Sauerstoff als Reaktionspartner entsteht. Diese Dissoziation des ZnO-Gitters ist der Dissoziation des Wassers in H^+ - und OH^- -Ionen ähnlich, wenn man den Kristall als ideales Lösungsmittel für die Störstellen auffaßt. Wendet man dementsprechend wie bei Reaktionen in idealen Lösungen auch hier das Massenwirkungsgesetz auf die Reaktion (5) an, so folgt, weil das ZnO nur sehr wenig dissoziiert, die ZnO-Konzentration also praktisch konstant bleibt,

$$[\text{Zn}^+ \text{O}^-] \cdot [e^-] \cdot [\text{O}_2]^{1/2} = \text{const}$$

Da das Gitter als ganzes durch die Dissoziation nicht elektrisch aufgeladen werden kann, müssen die Konzentrationen $[\text{Zn}^+ \text{O}^-] = [e^-]$ einander gleich sein. Ferner ist die Sauerstoffkonzentration nach dem Gasgesetz seinem Partialdruck p proportional. So erhält man

$$[e^-]^2 \cdot p^{1/2} = \text{const},$$

also

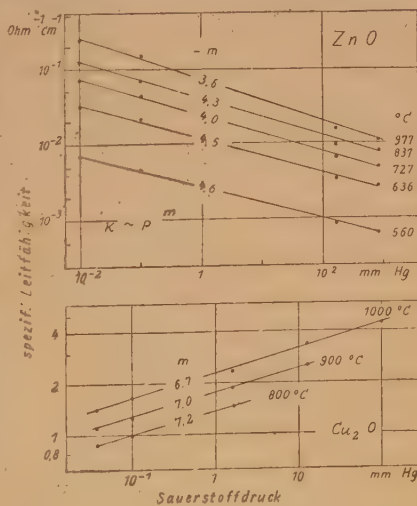
$$[e^-] \sim p^{-1/4}. \quad (6)$$

Die Leitfähigkeit eines Halbleiters ist der Elektronenkonzentration proportional. So folgt schließlich

$$\kappa \sim p^{-1/4} \quad (7)$$

in voller Übereinstimmung mit der Erfahrung (Fig. 11) [31].

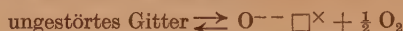
Fig. 11. Störstelleneigenleitung von ZnO und Cu_2O im Gleichgewicht mit einer Sauerstoffatmosphäre [91]. Bei dem n-Leiter ZnO nimmt die Leitfähigkeit mit wachsendem Sauerstoffdruck proportional zu $p^{-1/4}$ ab, bei dem p-Leiter Cu_2O proportional zu $p^{+1/7}$ zu.



Auch bei manchen anderen Verbindungen besteht ein ähnlicher Zusammenhang $\kappa \sim p^{1/m}$ zwischen der Leitfähigkeit und dem Sauerstoffpartialdruck (bzw. allgemeiner dem Partialdruck des Metalloids). Bei den Beispielen der Tab. 8 kann man diese Abhängigkeiten recht befriedigend durch entsprechende Überlegungen verstehen wie beim ZnO.

Zusätzliche Überlegungen sind erforderlich beim TiO_2 und CuJ .

Man kann annehmen, daß in dem nicht sehr dicht gepackten Rutilgitter des TiO_2 Störstellen im Sauerstoffteilgitter entstehen können. Wegen des größeren Ionenradius neigen zwar die Anionen weniger zur Störstellenbildung als die Kationen. Ihre im TiO_2 nur halb so große Ladung begünstigt die Fehlordnung aber so sehr, daß diese Annahme plausibel erscheint. Dann wird man die Dissoziation durch die Reaktionsgleichung



darzustellen haben. Durch eine thermische Elektronenabspaltung von der neutralen¹⁴⁾ O^{--} -Leerstelle erhält man die Ladungsträger für die n-Leitung. Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf diese beiden Reaktionen ergibt $\kappa \sim p^{-1/4}$ in Übereinstimmung mit den Messungen bei hohem Sauerstoffdruck [55].

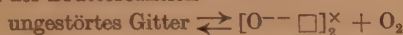
Tabelle 8

Störstellen-Eigenleitung bei thermodynamischen Dissoziationsgleichgewichten

Bei- spiel	Lei- tungs- art	$\kappa \sim p^{1/m}$ $\frac{1}{m}$ gemessen	Reaktionsgleichung	$\kappa \sim p^{1/m}$ $\frac{1}{m}$ berech- net
ZnO	n	-1/4	ungestörtes Gitter $\rightarrow \text{Zn } \square^\cdot + e^- + \frac{1}{2} \text{O}_2$	-1/4
CdO	n	-1/6	„ „ $\rightarrow \text{Cd } \square^{\cdot\cdot} + 2 e^- + \frac{1}{2} \text{O}_2$	-1/6
TiO_2	n	-1/2	„ „ $\rightarrow (\text{O } \square)_2^\cdot + e^- + \text{O}_2$	-1/2
		-1/4	„ „ $\rightarrow \text{O } \square^\cdot + e^- + \frac{1}{2} \text{O}_2$	-1/4
PbCrO_4	n	-1/3	„ „ $\rightarrow \text{CrO}_2 \bullet^{\cdot\cdot} (\text{CrO}_4) + 2 e^- + \text{O}_2$	-1/3
NiO	p	+1/4	„ „ $\rightarrow \text{Ni } \square' + e^+ + \text{NiO} - \frac{1}{2} \text{O}_2$	+1/4
CoO	p	+1/4	„ „ $\rightarrow \text{Co } \square' + e^+ + \text{CoO} - \frac{1}{2} \text{O}_2$	+1/4
FeO	p	+1/8	„ „ $\rightarrow \text{Fe } \square'' + 2 e^+ + \text{FeO} - \frac{1}{2} \text{O}_2$	+1/6
Cu_2O	p	+1/7	„ „ $\rightarrow 2 \text{Cu } \square' + 2 e^+ + \text{Cu}_2\text{O} - \frac{1}{2} \text{O}_2$	+1/8
CuJ	p	+1/2	„ „ $\rightarrow \text{Cu } \square' + e^+ + \text{CuJ} - \frac{1}{2} \text{J}_2$ mit $[\text{Cu } \square'] \approx \text{const.}$	+1/2

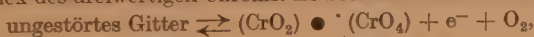
¹⁴⁾ Neutral relativ zum ungestörten Gitter! Die fehlenden Elektronen des O^{--} -Ions sind durch irgendeine Umladung in der Umgebung der Leerstelle ersetzt worden, z. B. durch den Übergang eines benachbarten Ti^{4+} -Ions in den zweiwertigen Zustand Ti^{2+} .

Bei niedrigen Sauerstoffdrucken wird das TiO_2 stärker reduziert und infolgedessen entstehen sehr viel mehr O^{--} -Leerstellen. Man muß dann mit der Möglichkeit rechnen, daß je 2 in einer Art Molekülbildung zu einem Paar $[\text{O}^{--} \square]_2^\times$ assoziieren. Dieser Zustand ist ja energetisch günstiger, weil die Bornschen Abstoßungspotentiale und die Polarisationsenergien für ein assoziiertes Paar kleiner sind als für 2 getrennte Leerstellen. Man kann die obige Dissoziation des TiO_2 -Gitters und die anschließende Assoziation der Leerstellen zu der Bruttoreaktion

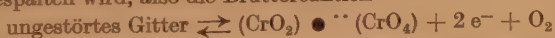


zusammenfassen und erhält, wenn man jetzt das assoziierte Paar als Donator auffaßt, für diese Reaktion $\kappa \sim p^{-1/2}$ also gerade die bei niedrigen Drucken experimentell gefundene Abhängigkeit. Wie solch ein Molekül $[\text{O}^{--} \square]_2^\times$ genau aussieht, kann man aus Leitfähigkeitsmessungen allein natürlich nicht herausbekommen. Vielleicht darf man annehmen, daß dann 2 Sauerstoffionen in einem TiO_6 -Oktaeder fehlen, aus denen das Rutilgitter aufgebaut ist.

Beim PbCrO_4 wird man als Störstelle den umgebauten $[\text{Cr}^{6+}\text{O}_4]^{--}$ -Komplex anzunehmen haben, beispielsweise einen durch Abspaltung von Sauerstoff gebildeten $[\text{Cr}^{3+}\text{O}_2]^-$ -Komplex des dreiwertigen Chroms. Es bestünde also die Reaktionsgleichung



und aus ihr folgt $\kappa \sim p^{-1/2}$. Wenn man die nicht unwahrscheinliche Annahme macht, daß bei den Versuchstemperaturen um 600°C auch noch ein Elektron vom CrO_2 -Komplex selbst abgespalten wird, also die Bruttoreaktion



gilt, so erhält man in Übereinstimmung mit den Messungen [114] auch $\kappa \sim p^{-1/3}$.

Analog zum NiO und CoO erwartet man auch beim CuJ [118, 169] eine Zunahme der Leitfähigkeit proportional der 4. Wurzel aus dem J_2 -Dampfdruck. Ungefähr diese Abhängigkeit findet man aber nur bei niedrigen Temperaturen und nicht zu hohen Joddampfdrucken (Fig. 2). Das abweichende Verhalten bei höheren Temperaturen dürfte durch die verschiedenen Gittertypen bedingt sein. NiO und CoO kristallisieren im Steinsalzgitter, das etwas vereinfacht als kubisch dichteste Packung der Anionen mit Einlagerung der Kationen in alle vorhandenen oktaedrischen Lücken beschrieben werden kann. Das CuJ dagegen kristallisiert wegen des großen Unterschiedes der beiden Ionenradien im Zinkblendegitter, ebenfalls einer kubisch dichtesten Packung der Anionen, bei der die Kationen jedoch in die tetraedrischen Lücken eingelagert sind. Von diesen wird nur die Hälfte besetzt, weil ihre Anzahl doppelt so groß ist wie die der Kationen. Sicher ist die Besetzung bei höheren Temperaturen nicht sehr regelmäßig, denn das CuJ besitzt eine relativ große Ionenleitfähigkeit. Man darf darum wohl bei höheren Temperaturen bereits für das stöchiometrisch zusammengesetzte CuJ eine starke FRENKEL'sche Fehlordnung $\text{Cu}^+ \square' + \text{Cu}^+ \text{O}$, also eine große Konzentration von Cu-Leerstellen annehmen. Infolgedessen kann ihre Zunahme durch den Einbau des überschüssigen Jods in erster Näherung vernachlässigt werden. Dann ist die Leerstellenkonzentration im Massenwirkungsgesetz als Konstante einzusetzen, und daraus folgt unmittelbar die gemessene Abhängigkeit der Leitfähigkeit proportional zur Quadratwurzel aus dem Joddampfdruck. Dieses Modell erklärt auch die beobachtete Zunahme der Ionenleitfähigkeit durch den Einbau von Jod, wenn die Beweglichkeit der Cu^+ -Leerstellen größer ist als die der Cu^+ -Ionen auf Zwischengitterplätzen.

Bei manchen anderen Oxyden (Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Co_3O_4 , $\text{CuO} \dots$) hängt die Leitfähigkeit nicht vom Sauerstoffdruck ab. Das beweist nach

diesen Überlegungen: Die Leitfähigkeit wird in diesen Gittern durch eine der in § 4b diskutierten Fehlorderungen verursacht. Eine chemische Zersetzung des Gitters wirkt sich dagegen noch nicht auf die Leitfähigkeit aus, weil der Dissoziationsgrad klein ist gegen den Grad der thermodynamischen Fehlordnung.

Streng genommen muß die Anwendung thermodynamischer Methoden auf Fehlordnungszustände in Kristallen, die sich an diesen Beispielen so gut bewährt hat, überhaupt erst gerechtfertigt werden. Ihre Anwendung wäre bedenkenlos zulässig, wenn es möglich wäre, die Konzentration der „Reaktionspartner“ unter Arbeits- und Wärmezufuhr reversibel zu ändern, ohne daß sich an den sonstigen Zuständen etwas ändert. Da das aber in Wirklichkeit nicht möglich ist, verläßt man bei diesen Betrachtungen den sicheren Boden der Thermodynamik. Jedoch liefern statistische Methoden eine einwandfreie Begründung und damit Rechtfertigung für die Anwendung der thermodynamischen Verfahren [147].

d) Verbindungen mit gitterfremden Bausteinen

Einen gewissen Anhalt für den Leitungsmechanismus in Gittern mit gelösten Fremdsubstanzen ergibt die Unterscheidung zwischen den drei verschiedenen Lösungstypen gemäß Tab. 6b. Meistens erhält man bei Lösungen, die durch eine Reduktion gebildet werden, eine n-Leitung, bei Lösungen, die durch Oxydation entstehen, eine p-Leitung. Bei echten Lösungen ist der Einfluß der zweiten Komponente auf die Leitfähigkeit meist gering und gehorcht keiner einfachen Regel.

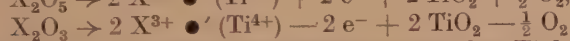
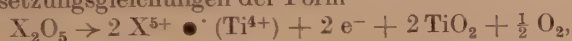
Die einfache Einlagerung von Kationen auf Zwischengitterplätzen ist einer Reduktion des Zusatzes gleichwertig (vgl. $\text{Ti}_2\text{O} + \text{BeO}$ in Tab. 6b) und ergibt darum unabhängig von der Wertigkeit des Zusatzes eine n-Leitung, wenn die Ionisierungsarbeit der eingelagerten Atome nicht zu groß ist. Umgekehrt sollten auf Zwischengitterplätzen eingelagerte Anionen entsprechend p-Leitung ergeben. Ein Beispiel scheint nicht bekannt zu sein, sicher sind solche Fälle wegen der großen Radien der Anionen selten.

Es sind manche Verbindungen bekannt, bei denen wie im Ge mit Sn-Zusätzen eine elektrische Leitfähigkeit durch Fremdionen gleicher Ladung auf Gitterplätzen vergrößert wird. Bei dem Beispiel der Tab. 7 handelt es sich um die lichtelektrische Leitfähigkeit eines Kristallphosphors während der Erregung (SrS : Eu, Sm) und während des Nachleuchtens (ZnS : Ag, der angegebene Prozeß beschreibt die strahlungslose Rückkehr des erregten Phosphors in den Grundzustand). Es gibt auch mehrere Halbleiter, bei denen eine relativ große Leitfähigkeit durch den Zusatz verändert wird. Eine allgemeine Gesetzmäßigkeit ist jedoch nicht gefunden worden. MgO in ZnO vergrößert die Leitfähigkeit, ebenso SiO_2 in TiO_2 , dagegen setzt MgO in CoO die Leitfähigkeit beträchtlich herab, desgleichen Al_2O_3 in Mn_2O_3 und ZrO_2 in VO_2 oder TiO_2 .

Die Substitution von Gitterbausteinen durch Ionen abweichender Wertigkeit ist meist einer Reduktion oder Oxydation des Zusatzes gleichwertig, wie die Bildung bzw. der Verbrauch vom freien Sauerstoff in den Reaktionsgleichungen augenfällig beweist (vgl. Tab. 6b). Die Verhältnisse sind demnach ähnlich wie bei den nichtstöchiometrischen Verbindungen. Der Einbau

von Kationen größerer und von Anionen kleinerer Ladung erfordert eine Reduktion und ergibt darum eine n-Leitung [78, 183]. Umgekehrt wird p-Leitung durch Kationen kleinerer und Anionen größerer Ladung verursacht¹⁵⁾. Diese Leitfähigkeit überlagert sich oft einer bereits vorher vorhandenen. Dann ist zu beachten, daß nur gleiche Leitungsarten einander verstärken, entgegengesetzte sich dagegen abschwächen. Eine zusätzliche p-Leitung in einem n-Leiter bedeutet also eine Abnahme der spezifischen Leitfähigkeit (und umgekehrt entsprechend), weil die Entstehung eines freien Defektelektrons durch die Bindung eines freien Leitungselektrons verhindert wird.

Tab. 9 (nach [183]) belegt diese Regeln für Rutil TiO_2 , der wegen eines stets vorhandenen Ti-Überschusses ein n-Leiter ist. Man kann die Leitfähigkeitsänderungen durch Kationen abweichender Wertigkeit durch Umsetzungsgleichungen der Form



beschreiben. Im ersten Fall werden durch den Einbau höherwertiger Kationen zu den bereits vorhandenen Leitungselektronen des fremdstofffreien

Tabelle 9

Leitfähigkeit von TiO_2 mit Zusätzen ($T = 250^\circ \text{C}$, $\kappa_0 = 6 \cdot 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

1-wertige Zusätze	0,5 Mol-% κ/κ_0	Li_2O 0,07	Na_2O 1,7	K_2O 0,7	Ag_2O 0,07		
2-wertige Zusätze	0,5 Mol-% κ/κ_0	BeO 25	MgO 0,5	CaO 0,07	SrO 0,25	BaO 0,95	ZnO 0,33
	0,5 Mol-% κ/κ_0	CdO 0,5	NiO 0,33	CoO 0,33			
3-wertige Zusätze	0,5 Mol-% κ/κ_0	B_2O_3 6	Al_2O_3 0,4	Fe_2O_3 0,5	Cr_2O_3 3,5	Ga_2O_3 0,4	Y_2O_3 0,1
4-wertige Zusätze	0,5 Mol-% κ/κ_0	SiO_2 3,3	ZrO_2 0,9				
5-wertige Zusätze	1,0 Mol-% κ/κ_0	Nb_2O_5 5500	Ta_2O_5 4170	V_2O_5 27	Sb_2O_5 833	P_2O_5 1020	
6-wertige Zusätze	1,0 Mol-% κ/κ_0	WO_3 4000	MoO_3 0,5				
Z. Vgl.: nichtstöchiometrisches TiO_2 ($T = 20^\circ \text{C}$)	Formel $\kappa (\text{Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1})$	$\text{TiO}_{2,000}$ < 10^{-10}	$\text{TiO}_{1,9995}$ 10^{-1}	$\text{TiO}_{1,995}$ 0,8	$\text{TiO}_{1,75}$ 10^2		

¹⁵⁾ Ag Cl + Ag₂ S in Tab. 7 ist scheinbar eine Ausnahme. Jedoch bildet dieses System eine echte Lösung ohne Elektronenleitfähigkeit. In der Tabelle ist eine lichtelektrische n-Leitung angegeben, nämlich der photographische Elementarprozeß bei der Entstehung des latenten Bildes.

TiO₂ weitere hinzugefügt, im zweiten Fall werden bereits vorhandene Elektronen für den Einbau der niederwertigen Fremdionen verbraucht. Die Werte der Tabelle sind die Verhältnisse der spezifischen Leitfähigkeit eines fremdstoffhaltigen und einer fremdstofffreien Verbindung, die im übrigen in völlig gleicher Weise vorbehandelt worden waren. Alle Leitfähigkeiten wurden bei 250° C gemessen, dort betrug die spezifische Leitfähigkeit des zusatzfreien TiO₂ $\kappa_0 = 6 \cdot 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Bei den meisten Zusätzen ändert sich die Leitfähigkeit gemäß den angegebenen Regeln. Die wenigen Ausnahmen können zwanglos dadurch erklärt werden, daß der Einbau nicht nach den obigen Umsetzungsgleichungen erfolgt. Be und B besetzen wegen ihrer kleinen Ionenradien Zwischengitterplätze, das bedeutet eine Reduktion, und darum wird die zuvor vorhandene n-Leitung verstärkt. Cr₂O₃ wird beim Brennen der Proben vermutlich zu 5- oder 6-wertigem Cr oxydiert und vergrößert dann die Leitfähigkeit entsprechend der Regel. MoO₃ dissoziiert in $\text{MoO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$, der Sauerstoff oxydiert das stöchiometrisch überschüssige Ti und setzt dadurch die Leitfähigkeit herab.

Die Erzeugung bzw. die Vergrößerung einer elektrischen Leitfähigkeit durch Ionen abweichender Wertigkeit in einem Kristallgitter gewinnt seit einigen Jahren technische Bedeutung¹⁶⁾. Ein Halbleiter, der als Bauelement in der Elektrotechnik benutzt werden soll, muß besonderen Anforderungen genügen, die man gerade mit diesen Halbleitern am besten erfüllen kann. Nichtstöchiometrisch zusammengesetzte Verbindungen werden durch oxydierende oder reduzierende Wärmebehandlungen und anschließendes Abschrecken der Dissoziationsgleichgewichte hergestellt. Dieses Verfahren hat zwei Nachteile: 1. Die Herstellung definierter Leitfähigkeitswerte ist schwierig, weil die Dissoziationsgleichgewichte empfindlich von der Temperatur abhängen, bei der die Halbleiter hergestellt worden sind. 2. Bei erhöhten Temperaturen kann sich die stöchiometrische Unschärfe leicht irreversibel ändern, und dadurch wird der Halbleiter verdorben. Beide Nachteile können durch den Einbau einer bestimmten Menge einer Fremdsubstanz vermieden werden. Es ist natürlich notwendig, daß das Gitter eine genügende Menge davon lösen kann. Hierbei zeichnen sich die Verbindungen aus, deren Kation in verschiedenen Wertigkeitsstufen vorkommt und durch das Fremdion in die zweite Wertigkeitsstufe gezwungen wird. VERWEY, der solche Halbleiter genauer untersucht hat, hat für sie den Namen Valenzhalbleiter vorgeschlagen [167].

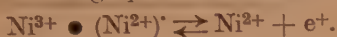
Brennt man ein Gemisch von NiO mit einer kleinen Menge von Li₂O in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre bei etwa 1200° C, so wird das Li₂O unter gleichzeitiger Sauerstoffaufnahme gemäß der Reaktion



in das NiO-Gitter eingebaut. Man darf sicher die neutralen Störstellen $\text{Li} \bullet \times (\text{Ni})$ atomistisch ähnlich beschreiben wie die $\text{Cu} \square \times$ -Störstellen in Cu₂O mit Sauerstoffüberschuß. Der Ersatz eines zweifach positiven Ni⁺⁺-

¹⁶⁾ Zweifellos wird auch die Erniedrigung der elektrischen Leitfähigkeit von Kristallen durch geeignete Zusätze praktische Bedeutung gewinnen. Bislang wird diese Möglichkeit anscheinend noch nicht von der Technik ausgenutzt.

Ions durch ein einfach geladenes Li^+ -Ion zwingt ein anderes Ni^{2+} -Ion zum Übergang in den dreiwertigen Zustand. Wegen der Coulombschen Anziehung werden sich das einwertige Li^+ -Ion und das dreiwertige Ni^{3+} -Ion zu einem Komplex assoziieren, der kurz als $\text{Li} \bullet \times (\text{Ni})$ bezeichnet werden kann. Durch den Einbau von Li_2O wird das grüne NiO schwarz als Folge der kontinuierlichen Absorption durch freie Defektelektronen, die thermisch von den dreiwertigen Ni -Ionen abgespalten werden:



So entsteht eine p-Leitung, deren Größe eine eindeutige Funktion des Li-Gehaltes im NiO ist (Fig. 12). Ein Zusatz einer zweiten Sorte von Fremdionen, die sich nicht an dem Ladungsaustausch beteiligen, setzt meist die Leitfähigkeit herab. Fe_2O_3 und NiCl_2 heben die Wirkung des Li_2O -Zusatzes auf, weil die dreiwertigen Fe-Ionen (bzw. die einwertigen Cl-Ionen im Anionenteilgitter) die einwertigen Li-Ionen elektrisch neutralisieren und darum die Grundsubstanz NiO selbst überhaupt nicht mehr zu einem Valenzwechsel gezwungen wird.

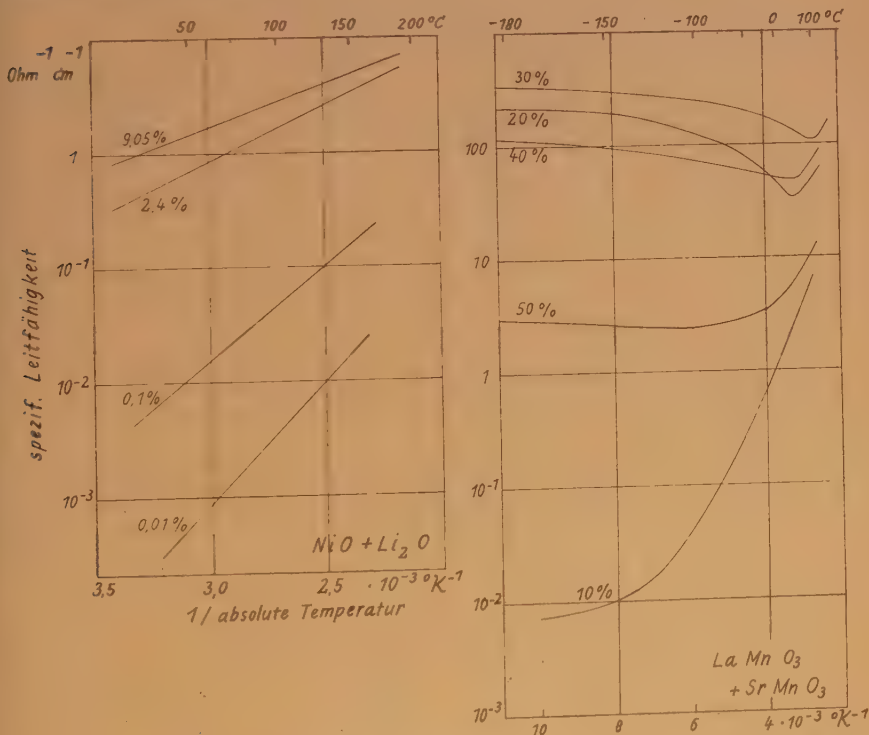


Fig. 12 und 13. Der Einbau von Fremdionen abweichender Wertigkeit in ein Grundmaterial, dessen Kationen leicht in eine andere Wertigkeitsstufe übergehen können, ergibt Valenzhalbleiter, deren Leitfähigkeit gut reproduzierbar um viele Zehnerpotenzen verändert werden kann [167, 171].

Der Leitungsmechanismus im $\text{NiO} + \text{Li}_2\text{O}$ ist dem der Ferrite sehr ähnlich. In beiden Fällen kann man die Elektronenbewegung als einen Valenzwechsel zwischen Ionen verschiedener Wertigkeit an äquivalenten Gitterplätzen auffassen. Nur ist die Konzentration der Ionen abweichender Wertigkeit im Fe_3O_4 größer als im NiO mit geringen Li_2O -Zusätzen und darum auch die Leitfähigkeit. An verschiedenen Vanadaten ist ein kontinuierlicher Übergang zwischen diesen beiden Grenzfällen gezeigt worden. Durch Einlagerung einwertiger Kationen auf Zwischengitterplätzen wird eine gleiche Anzahl fünfwertiger V-Ionen in den vierwertigen Zustand überführt. Dadurch entstehen Vanadyl-Vanadate [60]. Sie leiten elektronisch, und ihre Leitfähigkeit ist bei stöchiometrischer Zusammensetzung am größten.

Das Prinzip des Valenzwechsels zur Herstellung von Halbleitern mit gut reproduzierbarer Leitfähigkeit ist nicht auf NiO mit Ni_2O -Zusätzen beschränkt. Bei dem durch seine abnormen dielektrischen Eigenschaften bemerkenswerten BaTiO_3 kann man die Ba-, Ti- oder O-Ionen durch Fremdionen abweichender Wertigkeit ersetzen: Ba^{2+} durch La^{3+} , weiter Ti^{4+} durch Nb^{5+} , Sb^{5+} oder W^{6+} oder schließlich O^{2-} durch F^- . In allen Fällen erfolgt die Ladungskompensation durch einen Valenzwechsel $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$, und dadurch entsteht wegen $\text{Ti}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ti}^{4+} + e^-$ eine n-Leitung der Substanz. Aus diesem Beispiel folgt die allgemeine Regel zur Herstellung eines Valenz-Halbleiters. Man muß in eine Substanz, die ein Ion mit leicht zu verändernder Wertigkeit enthält, ein Ion konstanter abweichender Wertigkeit einbauen, so daß die Grundsubstanz zu einem Übergang in die zweite Wertigkeitsstufe gezwungen wird. Eine Anzahl der bis jetzt untersuchten Kombination ist in Tab. 10 zusammengestellt, zweifellos gibt es noch zahlreiche weitere Möglichkeiten. (Vgl. auch Fig. 13.)

e) Organische Verbindungen

Die sehr geringe Leitfähigkeit organischer Kristalle und ihre meist geringe Temperaturbeständigkeit sind die Gründe, warum über den Leitungsmechanismus in organischen Stoffen fast nichts bekannt ist. Die früher gelegentlich geäußerte Vermutung, daß die Leitfähigkeit eine durch zufällig vorhandene Fremdionen erzeugte Ionenleitung sei, scheint sich nicht zu bestätigen. In neueren Arbeiten wird durchweg eine Elektronenleitung angenommen, und, da die Leitfähigkeit anscheinend bereits schon ohne Fremdzusätze vorhanden ist, daß es sich um eine Eigenleitung handelt [119]. Für eine Elektronenleitung spricht auch die lichtelektrische Leitfähigkeit, die an einer größeren Anzahl organischer Stoffe beobachtet wurde.

Die gelegentlich im technischen Schrifttum genannten organischen Halbleiter, deren Leitfähigkeit nach Wunsch auf beliebige Werte bis zur metallischen Leitfähigkeit eingestellt werden kann, sind anscheinend Mischsysteme. In einen organischen Stoff mit der üblichen geringen Leitfähigkeit werden Metalle oder andere gut leitende Stoffe in sehr feiner Verteilung eingebaut. Der Strom fließt dann im wesentlichen durch das Metall, nur an den Übergangsstellen zwischen den einzelnen Metallteilchen sind vermutlich auch Leitungsmechanismen ähnlich denen an der Grenze von Metallen und

Halbleitern beteiligt, die sich von dem der metallischen Leitung unterscheiden. Es ist verständlich, daß man durch die Menge des zugesetzten Metalls die Leitfähigkeit in weiten Grenzen variieren kann, ohne daß man dazu neuartige Leitungsmechanismen annehmen muß. Durch Einlagerung von Graphit hergestellter leitender Gummi und die unter dem Handelsnamen „Markite“ erhältlichen Stoffe unbekannter Zusammensetzung [156] sind Beispiele für solche Systeme, die dem Leser vielleicht einmal begegnet sind.

Tabelle 10

Grundmaterial	Zusatz	Erzwungener Valenzwechsel	Gittertyp
NiO	Li ₂ O	Ni ^{II} → Ni ^{III}	NaCl-Struktur
CoO	Li ₂ O	Co ^{II} → Co ^{III}	
MnS	Li ₂ S	Mn ^{II} → Mn ^{III}	
CaTiO ₃	La ₂ O ₃	Ti ^{IV} → Ti ^{III}	Perowskit
SrTiO ₃	La ₂ O ₃	Ti ^{IV} → Ti ^{III}	
BaTiO ₃	La ₂ O ₃	Ti ^{IV} → Ti ^{III}	
CaMnO ₃	La ₂ O ₃	Mn ^{IV} → Mn ^{III}	
LaMnO ₃	CaO	Mn ^{III} → Mn ^{IV}	
LaMnO ₃	SrO	Mn ^{III} → Mn ^{IV}	
LaFeO ₃	SrO	Fe ^{III} → Fe ^{IV}	
ZnFe ₂ O ₄	TiO ₂	Fe ^{III} → Fe ^{II}	Spinell
MgFe ₂ O ₄	TiO ₂	Fe ^{III} → Fe ^{II}	
NiFe ₂ O ₄	TiO ₂	Fe ^{III} → Fe ^{II}	
CoFe ₂ O ₄	TiO ₂	Fe ^{III} → Fe ^{II}	
Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ^{III} → Fe ^{II}	Hämatit
Fe ₂ O ₃	SnO ₂	Fe ^{III} → Fe ^{II}	
Fe ₂ O ₃	WO ₃	Fe ^{III} → Fe ^{II}	
SnO ₂	Sb ₂ O ₅	Sn ^{IV} → Sn ^{III}	Rutil
TiO ₂	Ta ₂ O ₅	Ti ^{IV} → Ti ^{III}	
MgWO ₄	Cr ₂ O ₃	W ^{VI} → W ^V	Wolframit
NiO + MgO	Li ₂ O	Ni ^{II} → Ni ^{III}	
SrTiO ₃ + SrZrO ₃	La ₂ O ₃	Ti ^{IV} → Ti ^{III}	
Fe ₂ O ₃ + Cr ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ^{III} → Fe ^{II}	

Wird durch den Zusatz die Wertigkeit des maßgebenden Metallions erniedrigt, so entsteht ein Überschußleiter, im andern Fall ein Defektleiter. — Die letzte Gruppe dieser Tabelle enthält als Grundmaterial Mischkristalle, in denen nur die eine Komponente ihre Wertigkeit verändern kann. Man hat so einen weiteren Parameter, durch den man die Leitfähigkeit beeinflussen und damit die Wirkung der Zusätze besser dosieren kann.

§ 5. Grundlagen der Elektronentheorie der Halbleiter

a) Rückblick auf die Entwicklung der Elektronentheorie der Metalle

In der Elektronentheorie der Metalle zeichnen sich drei Entwicklungsstufen ab. Die um die Jahrhundertwende entstandene Vorstellung vom idealen Gas freier Elektronen war der erste Schritt, durch den die elektrischen Eigenschaften der Metalle qualitativ und zum Teil auch quantitativ erklärt werden konnten, z. B. das WIEDEMANN-FRANZ'sche Gesetz. Diesem Bild liegt die Annahme zugrunde, daß in einem metallischen Gitter die Valenzelektronen von den Gitterbausteinen abgespalten sind und den Raum zwischen den positiven Atomrümpfen wie ein ideales Gas mit MAXWELL-BOLTZMANN'scher Geschwindigkeitsverteilung ausfüllen. In offenbarem Widerspruch zu dieser Theorie stehen die Messungen der spezifischen Wärme. Das Elektronengas müßte zu ihr einen Beitrag von $\frac{3}{2} R$ leisten, der aber in keinem Fall gefunden worden ist.

Dieser und verschiedene andere Widersprüche wurden von SOMMERFELD durch die Anwendung der Fermi-Statistik auf das Elektronengas beseitigt, wonach das Elektronengas entartet ist. Dieser Schritt bedeutet einen Verzicht auf die Unterscheidbarkeit der verschiedenen Elektronen und überträgt zugleich das PAULI-Prinzip, nach dem jeder Quantenzustand nur von einem Elektron besetzt werden darf, auf die Elektronen eines Kristallgitters. Damit ist ein Elektron nicht mehr ein wohl definiertes Individuum, eine „kleine Kugel“, deren Schicksal man wenigstens prinzipiell beliebig lange verfolgen kann. Die Anwendung der einfacheren BOLTZMANN-Statistik ist nur zulässig, wenn die Elektronenkonzentration n klein gegen eine kritische Entartungskonzentration $n_{\text{krit.}}$ ist, deren Größe konventionell durch den Ausdruck

$$n_{\text{krit.}} = \frac{\pi}{3} \cdot \left(\frac{8 m k T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (8)$$

$$= 1,89 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ bei } T = 300^\circ \text{ K}$$

$$(m = \text{Elektronenmasse} = 9,11 \cdot 10^{-28} \text{ g,}$$

$$h = \text{PLANCK'sche Konstante} = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Ws}^2,$$

$$k = \text{BOLTZMANN'sche Konstante} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Ws/Grad})$$

festgesetzt wird.

Der dritte und bis jetzt letzte grundsätzliche Fortschritt war die Einführung von Elektronenwellen. Der energetische Zustand des Gitters, der durch ein Elektron dargestellt wird, wird nach dieser Auffassung präzisiert als Schwingungszustand. Die Ausbildung von stehenden oder fortschreitenden Elektronenwellen in einem Kristallgitter mit seiner periodischen Struktur hat Interferenzerscheinungen zur Folge, durch die die Ausbreitung von Wellen bestimmter Wellenlänge im Kristall unmöglich gemacht wird. Das sind gerade die Wellen, für die die BRAGG'schen Reflexionsbedingungen erfüllt sind. Die Ausbreitung dieser Elektronenwellen ist im Kristall „verboten“. Zwischen der Wellenlänge eines Elektrons und seiner Energie besteht ein eindeutiger Zusammenhang. Für ein freies Elektron (auf das keinerlei Kräfte wirken) ist der Impuls $p = h/\lambda$ und die Energie $E = p^2/2m = h^2/2m \lambda^2$. Dieser Zusammenhang wird kompliziert für ein Elektron in Kraft-

feldern, z. B. im Innern eines Kristalls. Der wichtigste Unterschied ist, daß die Funktion $E(\lambda)$ an den Stellen unstetig wird, an denen für λ die Reflexionsbedingungen erfüllt sind¹⁷⁾. Den diskreten verbotenen Wellenlängen entsprechen infolgedessen verbotene Energiebereiche von endlicher Breite. Die Lage der verbotenen Bereiche und die Elektronenbesetzung in den erlaubten Energiebändern entscheiden nach dieser Auffassung, ob ein Gitter metallisch leitet oder nicht. Voll besetzte Energiebänder tragen nichts zu einer Leitfähigkeit bei. Diese Elektronen sind für die Bindung des Gitters festgelegt worden. Überschüssige und nicht beanspruchte Valenzelektronen, die für eine Elektrizitätsleitung in nicht-metallischen Verbindungen notwendig sind, stehen nur in ungesättigten Verbindungen zur Verfügung, sowie in Halbleitern als Folge von Störungen des idealen Gitterbaues. Im ersten Fall ist das höchste besetzte Energieband nur teilweise gefüllt. Im zweiten entstehen durch die Störstellen zusätzliche Elektronenniveaus im verbotenen Bereich, und von diesen werden durch thermische Anregung Elektronen in das tiefste unbesetzte Band abgegeben.

Bei der p-Leitung werden dagegen Elektronen aus dem höchsten, noch voll besetzten Band an unbesetzte Niveaus im verbotenen Bereich angelagert, die durch elektronegative Störstellen hervorgerufen werden. — Das höchste, noch voll besetzte Band heißt Valenzband, das nächste leere oder nur teilweise besetzte Leitfähigkeitsband. —

Diese Theorie gab als erste eine Erklärung für die anomalen Vorzeichen der thermoelektrischen und galvanomagnetischen Effekte mancher Metalle [85]. Das Defektelektron, der positive Ladungsträger mit der Masse gewöhnlicher Elektronen, das durch die Experimente gefordert wurde, ist ein nicht besetztes Energieniveau in einem sonst voll mit Elektronen besetzten Band (daher auch der Name „Loch“ für ein Defektelektron) und entsteht z. B. durch die Anlagerung eines Elektrons aus dem voll besetzten Band an eine Störstelle mit großer Elektronenaffinität. Die Elektronen eines nahezu voll besetzten Bandes mit n freien Niveaus verhalten sich nämlich, wie die Theorie ergibt, in sehr guter Näherung wie n freie Defektelektronen, d. h. positive Ladungsträger mit Elektronenmasse¹⁸⁾.

Die Existenz der verbotenen und erlaubten Energiebänder ist nicht an die periodische Struktur des Gitters geknüpft. Auch ungeordnete Mischkristalle (vgl. z. B. $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{ZnCr}_2\text{O}_4$ in Fig. 8) können Elektronenleiter mit allen Merkmalen eines Halbleiters sein. Für die Anregung oder die Ionisierung eines isolierten Atoms sind ganz diskrete Energien notwendig. Beim Zusammenfügen vieler Atome zu einem geordneten oder ungeordneten Gitter werden zwar die scharfen Energietermine durch die Wechselwirkung mit den Nachbarn unschärfer, nach wie vor sind aber endliche Energiebeträge

¹⁷⁾ Das gilt für jede Wellenausbreitung in periodischen Strukturen, nicht nur für Elektronenwellen in Kristallen.

¹⁸⁾ Für die Elektronen in Kraftfeldern gilt nicht der Zusammenhang $E = p^2/2m$ zwischen der Energie und dem Impuls. Man berücksichtigt diesen Unterschied formal am einfachsten durch eine effektive Masse m^* der freien Elektronen, bzw. der Defektelektronen, die nicht mit der Masse $m_0 = 9,11 \cdot 10^{-28}$ g freier Elektronen im kräftefreien Raum übereinzustimmen braucht.

notwendig, um einen Gitterbaustein anzuregen oder zu ionisieren. Von diesem Standpunkt aus bekommt ein Übergang aus dem Valenzband oder von einem Störterm in das Leitungsband wieder die gewohnte Bedeutung als Ionisierung eines regulären Gitterbausteins oder einer Störstelle. Tatsächlich ist dieser Standpunkt, der die Nahordnung im Gitter stärker betont, am besten geeignet, die Erfahrungen der Chemie und physikalischen Chemie auf die Elektrizitätsleitung in Halbleitern anzuwenden. Die Darstellung der verschiedenen Leitungsarten und ihres Zusammenhangs mit der Fehlordnung in § 4 ist überhaupt nur in dieser Weise möglich, denn das Modell der erlaubten und verbotenen Energiebereiche nimmt ja die Existenz der Störstellen als gegeben hin und ist, da dieses Energieschema nur Aussagen über die Elektronenenergien, aber nicht über Fehlorderungsenergien macht, auch grundsätzlich nicht in der Lage, Störstellenreaktionen zu beschreiben.

Zweifellos kann die Bewegung von Elektronen in einem Kristallgitter nur durch eine Berücksichtigung ihrer Welleneigenschaften exakt beschrieben werden. Diese Erkenntnis rechtfertigt jedoch nicht, die korpuskulare Seite völlig zu ignorieren. Welle und Korpuskel sind duale, komplementäre Erscheinungsformen. Erst beide Bilder zusammen, jedes auf ihm gemäße Probleme angewandt, können das Verhalten der Elektronen befriedigend beschreiben [162, 172]. Das Wellenbild ist überlegen zur Beschreibung der Ausbreitungsvorgänge, das korpuskulare zur Beschreibung der Wechselwirkung mit anderen Korpuskeln, ähnlich wie beim Licht, für das diese Abgrenzung beider Bilder gegeneinander allgemein bekannt ist. Bei der exakten quantitativen Behandlung werden beide Bilder durch den Formalismus der SCHRÖDINGER-Gleichung zwangsläufig und widerspruchsfrei miteinander verschmolzen. Leider werden aber in fast allen Fällen die mathematischen Schwierigkeiten so groß, daß man doch auf eine halb quantitative Beschreibung mit Hilfe der beiden Bilder zurückgreifen muß.

Rückblickend erkennt man die vorhergehenden Theorien als Grenzfälle der neueren. Aus der letzten folgt die SOMMERFELD'sche, wenn man die BRAGG'schen Reflexionen der Elektronenwellen nicht beachtet, und daraus die klassische durch Aufgabe des PAULI-Prinzips. Keine der älteren Theorien ist somit grundsätzlich falsch, sondern ihre Anwendung ist nur auf begrenzte Problemkreise eingeschränkt worden.

Die Elektronentheorie der Halbleiter ist erst entstanden, nachdem die der Metalle praktisch ihre jetzige Form erreicht hatte, und unterscheidet sich grundsätzlich gar nicht von ihr [61, 184]. Für die meisten Zwecke reicht die klassische Elektronentheorie, die für die Metalle nicht voll befriedigen konnte. Allerdings muß sie ergänzt werden durch Defektelektronen, deren Existenz als Anleihe von der modernen Elektronentheorie übernommen werden muß. Und eine zweite Anleihe wird dort notwendig, wenn man die Beweglichkeit der Elektronen quantitativ deuten will. Die Bewegung der Elektronen ist ja ein Ausbreitungsvorgang und kann darum nur mit dem Wellenbild einwandfrei behandelt werden.

Nach der klassischen Elektronentheorie läßt sich die spezifische Leitfähigkeit eines Stoffes als Produkt

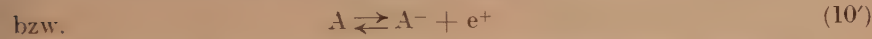
$$\kappa = n \cdot e \cdot v \quad (9)$$

darstellen. Diese Beziehung besagt, daß die spezifische Leitfähigkeit eines

Stoffes der Konzentration n der Ladungsträger, ihrer Ladung e und ihrer Beweglichkeit v proportional ist. Die Beweglichkeit der Elektronen ist das Verhältnis u/\mathcal{E} . Es bedeutet die zusätzliche Driftgeschwindigkeit u der Elektronen in Richtung eines elektrischen Feldes, die sich ihrer thermischen Bewegung überlagert, dividiert durch die elektrische Feldstärke \mathcal{E} . Die Proportionalität $u = v \cdot \mathcal{E}$ ist das Ohmsche Gesetz in atomistischer Schreibweise. Auch in den neueren Theorien behalten n und v im wesentlichen ihre primitiv anschauliche Bedeutung, allerdings muß die Berechnung der erforderlichen Mittelwerte modifiziert werden.

b) Die Konzentration freier Elektronen

Bei den Störstellenhalbleitern entstehen die freien Elektronen durch thermische Abspaltung von den Störstellen gemäß den Reaktionen



(D = Elektronenspender, „Donator“, A = Elektronenfänger, „Akzeptor“.)

Diese Vorstellung lag allen vorhergehenden Überlegungen zugrunde und hat sich ausnahmslos bewährt. Wendet man ähnlich wie in § 4 auf die thermischen Dissoziationsgleichgewichte (10) und (10') das Massenwirkungsgesetz an, so folgt

$$[D^+] \cdot [e^-] \cdot [D^\times] = 2 \cdot \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot e^{-E/kT} \quad (11)$$

Der angegebene Wert für die Massenwirkungskonstante ergibt sich aus der klassischen¹⁹⁾ Quantenstatistik und hat bei allen Reaktionsgleichgewichten eine ähnliche Form. E ist allgemein die Wärmetönung der Reaktion, hier also die Energie zur Abspaltung des Elektrons von der Störstelle²⁰⁾. Der Faktor $2 \cdot \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2} \right)^{3/2}$ hat die Dimension (Länge)⁻³ und kann darum auch als eine Konzentration N_0 gedeutet werden. Bei 300° K wird $N_0 = 2,51 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, wenn man für m^* die Masse freier Elektronen einsetzt. Da wegen der Neutralitätsbedingung $[D^+] = [e^-]$ sein muß, folgt weiter aus Gl. (11)

$$[e^-] = n = N_0^{1/2} \cdot [D^\times]^{1/2} \cdot e^{-E/2kT}, \quad (12)$$

und entsprechend für Defektelektronen.

¹⁹⁾ „Klassische Quantenstatistik“ soll heißen, daß man diesen Wert erhält, wenn man für die Reaktionspartner die Gültigkeit der „klassischen“ BOLTZMANN-Statistik voraussetzt und aus der Quantentheorie die Quantenbedingung hinzunimmt, die am allgemeinsten durch die Unschärfebeziehung formuliert wird. Die Forderungen des Wellenbildes werden pauschal durch Einsetzen der effektiven Elektronenmasse m^* berücksichtigt.

²⁰⁾ Im Schema der Energiebänder: Die Energiedifferenz zwischen dem unteren Rand des Leitungsbandes und dem Grundterm der Störstelle, von dem das Elektron abgespalten wird. Oder bei der p-Leitung: die Energiedifferenz zwischen dem oberen Rand des Valenzbandes und dem Grundterm der Störstelle, von dem das Defektelektron abgespalten wird.

Eine andere Interpretation zeigt die Grenzen für die Gültigkeit dieser Beziehungen. Aus Gl. (11) folgt

$$\frac{[e^-]}{[D^{\times}]} = \frac{N_0}{[D^+]} \cdot e^{-E/kT}.$$

Man kann diese Gleichung als eine BOLTZMANN-Verteilung deuten, bei der die vorhandenen Elektronen auf die ionisierten Donatoren D^+ und auf eine endliche Anzahl von Plätzen für freie Elektronen (nämlich $N_0 = 2,51 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ bei $T = 300^\circ \text{ K}$) gemäß dem BOLTZMANN'schen Gesetz verteilt sind. Offenbar muß also die Elektronenkonzentration klein gegen N_0 bleiben, wenn das Bild brauchbar sein soll. Das ist aber bis auf einen Faktor von der Größenordnung 1 die Entartungsbedingung (8), bei der die BOLTZMANN-Statistik, die der Gl. (12) zugrunde liegt, durch die FERMI-Statistik ersetzt werden muß. Durch diese Erkenntnis wird auch die Abgrenzung der Halbleiter gegen die Metalle in ein neues Licht gerückt. Der Grenze von etwa $10^3 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, also drei Zehnerpotenzen kleiner als bei den gut leitenden Metallen, entspricht, wenn man die Beweglichkeit in Metallen und Halbleitern als etwa gleich annimmt, auch eine 10^3 mal kleinere Elektronenkonzentration, d. h. etwa 10^{19} cm^{-3} . Das ist wieder die Entartungskonzentration. Demnach ist in Metallen das Elektronengas völlig entartet — das ist ja der Hauptinhalt der SOMMERFELD'schen Theorie —, in Halbleitern kann man es dagegen als ideales Gas behandeln.

Erst bei relativ hohen Leitfähigkeiten müssen auch Entartungserscheinungen berücksichtigt werden²¹⁾. Das bereitet keine grundsätzlichen Schwierigkeiten, weil die Ansätze und die Rechenverfahren aus der Elektronentheorie der Metalle übernommen werden können. Da inzwischen auch die rechentechnischen Schwierigkeiten durch die Tabulierung aller wichtigen mit der Fermistatistik zusammenhängenden Funktionen wesentlich erleichtert worden sind, setzt sich ihre allgemeine Anwendung in der Theorie der Halbleiter immer mehr durch. Man erhält dann gleichzeitig für kleine und große Elektronenkonzentrationen richtige Ergebnisse. Die notwendige Kenntnis von der Anzahl der Energieniveaus, die mit Elektronen besetzt werden können, erhält man aus der wellenmechanischen Theorie: In nicht zu großer Entfernung von den Grenzen der erlaubten Energiebereiche ist die Dichte der Elektronenniveaus als Funktion der Elektronenenergie $D(E) \sim \sqrt{E - E_{gr}}$, worin E_{gr} die Elektronenenergie an der Grenze des erlaubten Bereichs bezeichnet. Manche noch ungelösten Probleme speziell in der Theorie der Gleichrichter können überhaupt nur durch eine konsequente Anwendung der Fermi-Statistik gelöst werden können.

Wenn sich bei Temperaturänderungen auch die Störstellenkonzentration, z. B. durch chemische Umsetzungen oder durch die Verschiebung von Dissoziationsgleichgewichten, ändert, so wird selbstverständlich auch die Abhängigkeit der Elektronenkonzentration von der Temperatur komplizierter. Als Beispiel sei hier noch einmal an die Störstellen-Eigenleitung des ZnO erinnert. Diese wurde durch die Reaktionsfolge



erklärt. Als Donator D im Sinne der Gl. (13) ist das überschüssige Zn anzu-

²¹⁾ Eine kleine Leitfähigkeit ist nicht unbedingt eine hinreichende Bedingung für die Gültigkeit der BOLTZMANN-Statistik. Außerdem muß die Energie E ein Mehrfaches von kT sein. Beim Zusammenwirken verschiedener Leitungsarten können noch weitere einschränkende Bedingungen hinzukommen.

sehen, also $[D] = [ZnO]$. Die Zn-Konzentration wird durch das Gleichgewicht der ersten Teilreaktion bestimmt. Nach dem Massenwirkungsgesetz ergibt sich die exponentielle Temperaturabhängigkeit

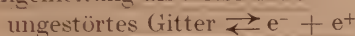
$$[D] = [ZnO] \sim p_{O_2}^{-1/2} \cdot e^{-\varepsilon/kT},$$

wobei ε die „Wärmetönung“ dieser Reaktion ist. Aus Gl. (13) erhält man hiermit

$$n = [e^-] \sim p_{O_2}^{-1/4} \cdot e^{-(\varepsilon + E)/2kT}.$$

Das ist für konstante Temperaturen wieder die schon bekannte $n \sim p^{-1/4}$ -Abhängigkeit. Als Temperaturfunktion ist es wieder eine exponentielle Abhängigkeit. Jedoch ist der Exponent aus zwei verschiedenen Summanden zusammengesetzt und hat als Ganzes keine unmittelbar anschauliche Bedeutung: jedenfalls ist $(\varepsilon + E)$ nicht einfach der Abstand des Leitungsbandes vom Valenzband.

Da die (Gitter-) Eigenleitung als Dissoziation



des Elektronengefüges des Gitters in freie n- und p-Elektronen (im Bändermodell: als Elektronenübergang aus dem Valenzband in das Leitungsband) aufgefaßt werden kann, erhält man für die Elektronenkonzentration eine ähnliche Beziehung wie Gl. (12). An die Stelle der Donatorenkonzentration

$[D^*]$ tritt lediglich die Konzentration $N_0 = 2 \cdot \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2} \right)^{3/2}$, die offenbar

ja eine für das Gitter charakteristische Konzentration von Elektronen oder Defektelektronen bedeutet. Hiermit folgt für die Eigenleitung

$$n^- = n^+ = N_0 \cdot e^{-E/2kT}. \quad (13)$$

In dieser Gleichung ist als effektive Masse m^* das geometrische Mittel $m^* = \sqrt{m_-^* \cdot m_+^*}$ der effektiven Massen der n- und p-Elektronen einzusetzen.

Im Übergangsgebiet zwischen der Stör- und Eigenleitung stellen sich die beiden Dissoziationsgleichgewichte (10) bzw. (10') und (13) gleichzeitig ein. Da die Elektronen oder Defektelektronen als Reaktionspartner beiden Dissoziationen gemeinsam sind, resultiert eine gegenseitige Beeinflussung beider Gleichgewichte in ähnlicher Weise, wie sie von Lösungsgleichgewichten her allgemein bekannt ist. Die Massenwirkungskonstanten bleiben, das ist ja ihr Charakteristikum, konstant, aber die einzelnen Konzentrationen ändern sich, und zwar drückt die gegenüber dem einfachen Gleichgewicht im Überschuß vorhandene Komponente die Konzentration der anderen herab. Darum ist auch die gewöhnliche Störleitung der Eigenleitung nicht einfach additiv überlagert, sondern bei n-Leitung ist die Konzentration der Defektelektronen sehr viel kleiner als in der Eigenleitung, und umgekehrt bei p-Leitern. Nach Gl. (14) behält dagegen das Produkt beider Konzentrationen stets den konstanten Wert

$$n^- \cdot n^+ = N_0^2 \cdot e^{-E/kT}, \quad (13')$$

gleichgültig, was alles an Störstellen im Kristall enthalten sein mag.

c) Die Abtrennarbeit der Elektronen

Nach Gl. (12) und (13) hängt die Konzentration freier Elektronen oder Defektelektronen in einem Halbleiter außer von der Donatoren- oder Ak-

zeptorenkonzentration und universellen Konstanten nur noch von der Energie E ab, die einem Elektron oder Defektelektron zugeführt werden muß, um es beweglich zu machen. Sie entspricht ihrer Bedeutung nach ungefähr der Ionisierungsarbeit eines freien Atoms. Sie ist aber für Störstellen in Kristallen durchweg beträchtlich kleiner und wird als Abtrennarbeit oder Aktivierungsenergie²²⁾ bezeichnet.

Im allgemeinen bestimmt man E am einfachsten aus der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit. Nach Gl. (1) ist in halblogarithmischer Darstellung in weiten Temperaturbereichen $\propto (1/T)$ eine Gerade. Ihre Steigung ist im wesentlichen $E/2 kT$, denn die exponentielle Abhängigkeit der Elektronenkonzentration von der Temperatur überwiegt alle anderen Temperatureinflüsse erheblich.

Bei einer exakten Auswertung der Leitfähigkeitsmessungen muß aber auch die Temperaturabhängigkeit des Faktors vor der e -Funktion berücksichtigt werden. Neben dem Faktor $T^{3/4}$, der von N_0 herrührt, enthält er noch die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit. Außer in Ionenkristallen scheint sie aber nur wenig mit einer niedrigen Potenz von der Temperatur abzuhängen, so daß dieser Einfluß in erster Näherung ebenso vernachlässigt werden kann wie der Faktor $T^{3/4}$. Schließlich hängt auch E selbst noch von der Temperatur ab, wenn auch nur wenig. Aber das bedingt eine weitere Unsicherheit bei der Bestimmung von E auf diese Weise. Trotz allem diesem liefert dieses Verfahren auch ohne Berücksichtigung der Korrekturen Werte für E , die für die meisten Zwecke hinreichend genau sind.

Der Schluß von der Steigung der Leitfähigkeitsgeraden auf die Abtrennarbeit kann aber bei einem komplizierteren Leitungsmechanismus auch völlig falsche Werte liefern. Schon die Störstelleneigenleitung (vgl. S. 49), bei der sich der thermischen Elektronenabspaltung von den Störstellen ein chemisches Dissoziationsgleichgewicht des Gitters überlagert, war ein Beispiel hierfür. Aber auch ohne Mitwirkung solcher chemischer Vorgänge kann man sehr verschiedene Abhängigkeiten der Elektronenkonzentration von der Temperatur erhalten, wenn nicht nur Störstellen einer Art vorhanden sind.

Unterscheiden sich die Abtrennarbeiten der Elektronen für die verschiedenen Störstellen, so ist die Leitfähigkeitskurve oft aus geradlinigen Stücken zusammengesetzt. Sie gehen mit einem relativen scharfen Knick ineinander über, weil bei einer bestimmten Temperatur jeweils nur eine der verschiedenen Arten einen maßgeblichen Einfluß auf die Leitfähigkeit hat. Auch dann noch erhält man aus jedem geradlinigen Stück die zu der betreffenden Störstellenart gehörende Abtrennarbeit, falls in einem n-Leiter nur Donatoren oder in einem p-Leiter nur Akzeptoren enthalten sind.

Aber auch Akzeptoren in einem n-Leiter und analog auch Donatoren in einem p-Leiter haben einen ganz ähnlichen Einfluß auf die Leitfähigkeitskurve, und dann kann man die aus ihr entnommene Energie nicht immer unbedenklich als Abtrennarbeit deuten. Das folgt bereits aus dem einfachsten Modell: Ein n-Leiter enthalte Donatoren D mit einer Abtrennarbeit E_D , und außerdem Akzeptoren A , die freie Elektronen mit der Energie E'_A binden. Durch eine genügend kleine Konzentration von A oder

²²⁾ Bei der Eigenleitung sagt man meist Aktivierungsenergie, bei der Störleitung dagegen Abtrennarbeit.

eine hinreichend große Abtrennarbeit für Defektelektronen E_A^{23}) werde trotz der Anwesenheit von Akzeptoren die n-Leitung gewährleistet.

Die Konzentration freier Elektronen wird durch die sich gleichzeitig einstellenden Gleichgewichte mit den Donatoren und Akzeptoren bestimmt. Für das erste gelten die Reaktionsgleichung (10) und darum auch die Konzentrationsgleichung (11) unverändert. Die Reaktion der Akzeptoren wird durch die Anwesenheit freier Elektronen in der Weise abgeändert, daß nicht freie Defektelektronen entstehen, sondern gewöhnliche Leitungselektronen gebunden werden. Statt Gl. (10') gilt also



und daraus folgt

$$\frac{[A^\times] \cdot [e^-]}{[A^-]} = N_0 \cdot e^{-E'_A/kT}. \quad (11')$$

Zusammen mit

$$\frac{[D^+] \cdot [e^-]}{[D^\times]} = N_0 \cdot e^{-E_D/kT} \quad (11)$$

folgt schließlich

$$[e^-] = N_0 \cdot \sqrt{[A^-] [D^\times] / [A^\times] [D^+]} \cdot e^{-(E_D + E'_A)/2kT}. \quad (\alpha)$$

Außerdem gilt die Neutralitätsbedingung

$$[e^-] + [A^-] = [D^+].$$

Bei hinreichend kleiner Konzentration der Akzeptoren kann nur ein kleiner Bruchteil der Elektronen von ihnen gebunden werden. Also wird $[e^-] \gg [A^-]$ und nach der Neutralitätsbedingung $[e^-] \approx [D^+]$. Damit vereinfacht sich Gl. (α) zu

$$[e^-] = N_0 \frac{1}{2} \cdot [D^\times] \frac{1}{2} \cdot e^{-E_D/2kT}. \quad (12)$$

Das ist Gl. (12) für die Elektronenkonzentration in einem Halbleiter, der nur Donatoren enthält und die man für diesen Grenzfall offenbar von vornherein erwarten mußte.

Wenn dagegen die Akzeptorenkonzentration so groß ist, daß die meisten Elektronen gebunden werden, wird $[e^-] \ll [A^-]$ und nach der Neutralitätsbedingung $[A^-] \approx [D^+]$. Für diesen Grenzfall erhält man aus Gl. (α) zunächst

$$[e^-] = N_0 \cdot \sqrt{[D^\times] / [A^\times]} \cdot e^{-(E_D + E'_A)/2kT}, \quad (\beta)$$

und hieraus folgen für verschiedene Grenzfälle recht unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten von $[e^-]$.

1. Die totale Konzentration $[A_0]$ der Akzeptoren sei klein gegen die der Donatoren $[D_0]$. Dann übernehmen praktisch alle Akzeptoren ein Elektron von einem Donator, und darum ist $[A^-] = [A_0]$, während $[D^\times] = [D_0]$ bleibt. Hiermit folgt aus Gl. (β) zusammen mit Gl. (11')

$$e^- = N_0 \cdot [D_0] / [A_0] \cdot e^{-E_D/kT}.$$

2. $[A_0]$ sei groß gegen $[D_0]$. Jetzt geben praktisch alle Donatoren ihr Elektron an einen Akzeptor ab. Also wird $[D^+] = [D_0]$, während $[A^\times] = [A_0]$ ist. Diesmal folgt aus Gl. (β) zusammen mit Gl. (11)

$$e^- = N_0 \cdot [D_0] / [A_0] \cdot e^{-E'_A/kT}. \quad (14)$$

²³) Die Summe $E_A + E'_A$ ist die Abtrennarbeit für die Eigenleitung, denn E_A ist der Abstand des Störterms vom Valenzband, E'_A sein Abstand vom Leitungsband.

In beiden Fällen also erhält man nicht die normale Temperaturabhängigkeit von e^- mit dem Exponenten $E_D / 2kT$! — In den hier skizzierten Grenzfällen ergibt die anschauliche Reaktionskinetik richtige Resultate, es empfiehlt sich aber, auch solche noch relativ einfachen Fälle strenger mit der Fermi-Statistik zu behandeln, denn keineswegs alle Annahmen über Konzentrationen und Abtrennarbeiten, die bei gewöhnlichen Reaktionsgleichgewichten erfüllt sein könnten, sind auch mit der Fermi-Statistik verträglich.

Man kann die Abtrennarbeit außer aus der Leitfähigkeit auch aus verschiedenen anderen Messungen bestimmen, in die die Elektronenkonzentration eingeht. Genannt seien nur Hall-Effekt und Thermospannung, die als spezielle Meßverfahren für die Konzentration gelten können, während die Leitfähigkeit daneben noch die Beweglichkeit als Faktor enthält. Im allgemeinen stimmen die auf diese Weisen bestimmten Abtrennarbeiten recht befriedigend überein.

Man kann aber die Abtrennarbeit noch ganz anders bestimmen, nämlich optisch. Statt thermisch kann man die Stör- oder Eigenleitung auch optisch durch die Absorption eines Lichtquants passender Energie anregen und erhält so eine lichtelektrische Leitfähigkeit. Die Energie $E = h\nu$ des absorbierten Quants, die mindestens zugeführt werden muß, also der Wert für die langwellige Grenze der lichtelektrischen Leitung, sollte demnach ebenfalls die Abtrennarbeit sein. Tatsächlich stimmen diese optisch gemessenen Werte mit den rein thermisch gemessenen auch gut überein, aber nur in homöopolar gebundenen Gittern. In Ionengittern sind die optisch bestimmten Werte meist größer. Nach einer Regel, die anscheinend aber nicht sehr zuverlässig ist, sollen sie im allgemeinen rund doppelt so groß sein.

Nach diesen allgemeinen Vorbemerkungen zur Messung der Abtrennarbeit folgen nun in Tab. 11 die Ergebnisse für die Eigenleitung der Elemente. Die erste Zeile unter jedem Element enthält die thermisch und die zweite die optisch bestimmte Aktivierungsenergie. Da in keinem Gitter dieser Elemente ein nennenswerter polarer Bindungsanteil vorliegt, stimmen die nach beiden Verfahren gemessenen Werte durchweg gut überein. Die dritte Zeile unter jedem Element enthält, soweit bekannt, die Temperaturabhängigkeit dE/dT der Aktivierungsenergie²⁴⁾.

Die bei den Elementen vorkommenden Werte von E sind charakteristisch auch für die halbleitender Verbindungen. Sie reichen von mehreren eV, gelegentlich auch über 10 eV, bei den Isolatoren bis zu verschwindend kleinen Werten. Dann wird der Halbleiter zum Metall, denn es ist ja ein Kennzeichen der Metalle, daß in ihren Gittern auch ohne thermische Anregung frei bewegliche Elektronen vorhanden sind. Diesen Gang der Abtrennarbeiten zeigt die Tab. 11 auch für die Elemente ganz eindeutig. E nimmt ab in den Zeilen von rechts nach links und in den Spalten von oben nach unten, also beim Übergang von den Isolatoren im periodischen System zu den Metallen.

²⁴⁾ An dieser Stelle sei auch die Druckabhängigkeit von κ und E erwähnt, wozu allerdings nur wenige Messungen vorliegen. Für Se [92] ist $\frac{1}{\kappa} \cdot \frac{d\kappa}{dp} \approx 3.10^{-4} \text{ atm}^{-1}$, für Ge [122] $\frac{1}{\kappa} \cdot \frac{d\kappa}{dp} \approx 4 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^{-1}$ und für Te [28] $dE/dp \approx -1.6 \cdot 10^{-5} \text{ eV/atm}$.

Tabelle 11

Aktivierungsenergien E für die Eigenleitung der halbleitenden Elemente.

Unter jedem Element steht in der

1. Zeile: E in eV, bestimmt aus der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit;
2. Zeile: E in eV, bestimmt aus der langwelligen Grenze der lichtelektrischen Leitung;
3. Zeile: der Temperaturkoeffizient dE/dT in 10^{-4} eV/Grad;
4. Zeile: die aus E mit Gl. (13) berechnete Konzentration $n_- = n_+$ der Ladungsträger bei 300°K in cm^{-3} .

B	Diamant		
0,88—1,28	5,2		
0,96—1,27	5,3		
—3,5	—2		
$1,4 \cdot 10^{10}$	$1,8 \cdot 10^{-25}$		
	Si	P (rot)	S (rhomb.)
	1,12	1,51—1,64	2,6
	1,15	1,39—1,56	2,4
	—4	?	—10
	$5,5 \cdot 10^9$	$4,3 \cdot 10^6$	$2,5 \cdot 10^{-2}$
	Ge	As	Se
			amorph. hexag.
	0,72	1,2	2,3 1,7
	0,73	1,2	2,5 1,5—1,9
	—5	—5	—7 —5
	$1,5 \cdot 10^{13}$	$2,1 \cdot 10^9$	$1,6 \cdot 10^{-1}$ $1,3 \cdot 10^5$
	Sn	Sb	Te J
	0,1	0,1	0,36 1,24
	?	?	0,37 1,30
	?	?	+2 —15
	$3,3 \cdot 10^{18}$	$3,3 \cdot 10^{18}$	$2,4 \cdot 10^{16}$ $5 \cdot 10^8$

Bei naiver Betrachtung dieser Werte mag es überraschen, daß ein Unterschied von E um einige eV die Leitfähigkeit um viele Größenordnungen von den besten Isolatoren bis zu guten Leitern verschieben kann. Berechnet man aber die Konzentrationen $n_- = n_+$ der Elektronen und Defektelektronen nach Gl. (13) mit den angegebenen Werten von E , so erhält man die Konzentrationen der 4. Zeile in Tab. 11 (für die Rechnung wurden jeweils die Mittelwerte der angegebenen Zahlen benutzt). Sie unterscheiden sich um mehr als 40 Zehnerpotenzen. Das ist noch weit mehr als die Unterschiede der Leitfähigkeit in Tab. 3 und rechtfertigt also die dort geäußerten Bedenken, daß sich vielleicht nicht alle Werte wirklich auf die Eigenleitung bezogen.

In den gleichen Grenzen liegen die Abtrennarbeiten von Donatoren und Akzeptoren bei der Störleitung. Notwendig sind sie stets kleiner als die Werte für die Eigenleitung des gleichen Halbleiters, denn die in kleiner Konzentration vorhandenen Störstellen können nur dann eine größere Konzen-

tration freier Elektronen abspalten als die viel zahlreicheren regulären Gitterbausteine, wenn ihre Abtrennarbeit entsprechend kleiner ist. Ganz unerwartet findet man aber in praktisch allen Halbleitern gar keine definierte Abtrennarbeit. Vielmehr hängt der meist aus der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit bestimmte Wert noch von der Konzentration der Störstellen ab. Man erkennt das unmittelbar aus den halblogarithmischen κ (1/T)-Darstellungen. Je größer bei einer festen Temperatur die Leitfähigkeit ist, desto kleiner ist die Steigung der Geraden. Der Zusammenhang ist für die verschiedensten Halbleiter der gleiche, nämlich einfach logarithmisch [121]:

$$E = -a \cdot \ln(\kappa(\vartheta) / \kappa^*). \quad (15)$$

Bei der Bezugstemperatur $\vartheta = 20^\circ \text{C}$ haben die Konstanten für die verschiedensten Stoffe ganz ähnliche Werte²⁵⁾ von der Größenordnung $a \approx 0,065 \text{ eV}$ und $\kappa^* \approx 10 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. E nimmt also um $a \cdot \ln 10 \approx 0,15 \text{ eV}$ ab, wenn die Leitfähigkeit bei 20°C um eine Zehnerpotenz zunimmt, und wird zu 0 bei Leitfähigkeiten von der Größenordnung $10 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Alle Abbildungen dieses Berichtes, in denen Temperaturabhängigkeiten der Leitfähigkeit dargestellt sind, zeigen diese Regel (MEYER'sche Regel), die Figuren 14/15 belegen sie durch ausführlichere Meßreihen.

Wenn in einem Halbleiter bei großer Störstellenkonzentration $E = 0$ geworden ist, nimmt die Leitfähigkeit nicht mehr exponentiell mit abnehmender Temperatur ab. Es könnte darum grundsätzlich auch bei sehr tiefen Temperaturen eine relativ große Restleitfähigkeit übrigbleiben (vgl. auch Fig. 13), vielleicht sogar Supraleitfähigkeit auftreten. Mit zunehmender Störstellenkonzentration erfolgt eben in jeder Hinsicht ein kontinuierlicher Übergang von den Halbleitereigenschaften zu den typisch metallischen.

Zur Deutung dieser Abhängigkeit der Abtrennarbeit von der Störstellenkonzentration muß man zunächst die Größe der Abtrennarbeit selbst verstehen. Die Berechnung der Abtrennarbeit für die Eigenleitung ist so kompliziert, daß sie hier nicht einmal skizziert werden kann. Dazu muß man wirklich die Lage der besetzten und unbesetzten Energiebänder ausrechnen. Die Abtrennarbeit von einer Störstelle läßt sich dagegen leicht abschätzen. Man faßt sie dazu als ein wasserstoffähnliches Gebilde auf, in dem das abzuspaltende Elektron die tiefste Bohrsche Bahn besetzt. Weil sich die Störstelle in einem Stoff mit einer Dielektrizitätskonstante ϵ befindet, ist der Bahnradius ϵ -mal so groß wie im H-Atom, denn die COULOMB'sche Bindungskraft ist ϵ -mal so klein. Die Abspaltung des Elektrons aus dieser ϵ -mal so großen Bahn gegen eine ϵ -mal so kleine Anziehungskraft verlangt eine ϵ^2 -mal so kleine Energie wie im H-Atom. Statt $e^4 m / 8 \epsilon_0^2 h^2 = 13,5 \text{ eV}$ beim H-Atom beträgt also die Abtrennarbeit von einer wasserstoffähnlichen

²⁵⁾ Bei anderen Bezugstemperaturen ϑ' ändert sich wegen $\kappa = \kappa_0 \cdot \exp(-E/2kT)$ nur der Wert von a : $\frac{1}{a(\vartheta')} = \frac{1}{a(\vartheta)} - \frac{1}{2k\vartheta} + \frac{1}{2k\vartheta'}$. Speziell für den Grenzübergang $\vartheta \rightarrow \infty$ wird $\kappa \rightarrow \kappa_0$. Dann erscheint statt der Leitfähigkeit κ die Mengenkonzente κ_0 in dem Zusammenhang $E = -a' \cdot \ln(\kappa_0 / \kappa^*)$ mit $\frac{1}{a'} = \frac{1}{a} - \frac{1}{2k\vartheta}$.

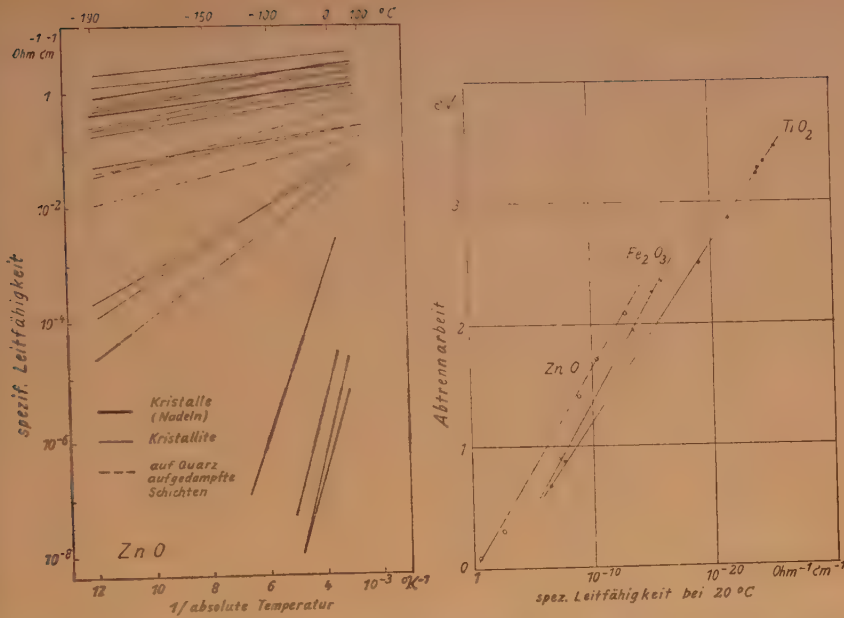


Fig. 14 und 15. Die Abtrennarbeit der Elektronen von den Störstellen ist um so kleiner, je größer die Leitfähigkeit bei einer beliebigen festen Temperatur ist. Fig. 14: ZnO als Beispiel [64]. Fig. 15: Der Zusammenhang zwischen E und κ für verschiedene oxydische Halbleiter [121].

Störstelle, wenn man auch noch berücksichtigt, daß die effektive Elektronenmasse m^* von der Masse m des freien Elektrons verschieden sein kann,

$$E \approx \frac{e^4 m^*}{8 \epsilon_0^2 \epsilon^2 h^2} = \frac{1}{\epsilon^2} \cdot \frac{m^*}{m} \cdot 13,5 \text{ eV}. \quad (16)$$

Tatsächlich erhält man so für die Abtrennarbeit Werte in der richtigen Größenordnung. Für Si mit $\epsilon = 12$ wird mit $m^* = m$ $E = 0,09 \text{ eV}$, gemessen wurde für B als Akzeptor $E = 0,08 \text{ eV}$ [134]. Die effektive Masse freier Elektronen ist nur $\frac{2}{3}$ so groß wie die der Defektelektronen, das folgt aus den Beweglichkeiten. Also sollte für einen Donator die Abtrennarbeit $E = 0,06 \text{ eV}$ betragen, genau diesen Wert ergaben die Messungen mit P als Donator. Schließlich ergab eine exaktere Berechnung [27] für diesen Fall $E = 0,065 \text{ eV}$. Auch der Bahnradius ergibt sich nach der einfachen Rechnung mit $12 \cdot 0,53 \text{ \AA} = 6,4 \text{ \AA}$ nur wenig kleiner als nach der strengeren Rechnung mit 7 \AA .

Rein empirisch ist gefunden worden, daß der in Gl. (16) ausgedrückte Zusammenhang zwischen E und ϵ auch für die Aktivierungsenergie der Eigenleitung gilt [12, 127], wenn auch mit einer anderen Konstanten statt $13,5 \text{ eV}$. Allerdings kann man zunächst keinen Grund dafür angeben, denn für die Eigenleitung darf man sicher keine wasserstoffähnlichen Störstellen als Donatoren annehmen. Trotzdem ist an der Tatsache

selbst nicht zu zweifeln. In der Reihe Diamant — Si — Ge ist $E \cdot \epsilon^2$ bis auf wenige % konstant (Tab. 12). Als nicht ganz strenge Korrelation gilt dieser Zusammenhang auch noch viel allgemeiner für Elemente und Verbindungen mit der verschiedensten Kristallstruktur und Bindungsart. In Fig. 16 sind für zahlreiche Elemente und Verbindungen zusammengehörende Werte des Brechungsindex n und der langwelligen Grenze der lichtelektrischen Leitung eingetragen — für die nicht genau definierte langwellige Grenze die präziser anzugebende Wellenlänge $\lambda_{1/2}$, bei der die Ströme an der langwelligen Grenze auf die Hälfte ihres Maximalwertes abgesunken sind. $\lambda_{1/2}$ ist ein Maß für die Aktivierungsenergie $E = hc / \lambda_{1/2}$. Der Brechungsindex n steht anstelle von ϵ , weil die Dielektrizitätskonstante für viele der eingetragenen Stoffe nicht bekannt ist, obwohl zwar sicher nicht bei allen $\epsilon = n^2$ ist. Trotzdem erweist sich in der doppelt logarithmischen Darstellung

$$\lambda_{1/2} / n^4 \approx \text{const} = 13 \text{ m}\mu. \quad (17)$$

Nach Umrechnung auf E und ϵ erhält man daraus

$$E \cdot \epsilon^2 \approx \text{const} = 96 \text{ eV},$$

also einen Zusammenhang der gleichen Form wie in Gl. (16).

Tabelle 12

Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie E der Eigenleitung und der Dielektrizitätskonstante ϵ .

	E eV	ϵ	$E \cdot \epsilon^2$ eV
Diamant	5,2	5,67	168
Si	1,12	11,8	156
Ge	0,72	16,0	184

So erscheint diese einfache Abschätzung durch Messungen und strengere Rechnungen gerechtfertigt. Leider bleibt das Bild nicht so erfreulich, wenn man auch andere Halbleiter betrachtet. Die Abtrennarbeit ist keineswegs

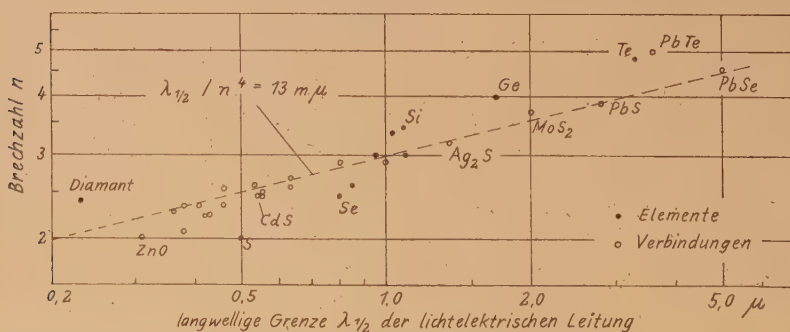


Fig. 16. Zwischen der langwelligen Grenze der lichtelektrischen Leitfähigkeit und dem Brechungsindex beliebiger Elemente und Verbindungen besteht der beinahe gesetzmäßige Zusammenhang $\lambda/n^4 = \text{const}$.

für alle Halbleiter einfach $1/\epsilon^2$ proportional mit einem universellen Proportionalitätsfaktor, und die Abhängigkeit der Abtrennarbeit von der Störstellenkonzentration ist in diesem Modell überhaupt nicht enthalten. Tatsächlich ist die Abschätzung von E mit Hilfe dieses einfachen Modells ja auch nicht frei von ernstlichen Bedenken: 1. Die Anwendung der nur makroskopisch zu definierenden Dielektrizitätskonstante auf atomare Dimensionen ist prinzipiell bedenklich. 2. Das Elektron der Störstelle bewegt sich gewiß nicht in dem einfachen Coulombfeld einer Punktladung, wie bei der wasserstoffähnlichen Behandlung vorausgesetzt wird. 3. Durch eine Polarisation des Kristalls wird die effektive Ladung vermindert, in deren Feld sich das Elektron bewegt. Eine Berücksichtigung dieser Einflüsse würde sicher zuverlässigere Werte für E ergeben.

Zur Erklärung des Zusammenhangs zwischen der Abtrennarbeit und der Störstellenkonzentration ist eine ganze Reihe von Vorschlägen gemacht worden. Einige nehmen an, daß durch die Störstellen die elektrische Polarisierbarkeit des Gitters und infolgedessen auch ϵ vergrößert wird. Das würde mit $E \sim 1/\epsilon^2$ eine Abnahme der Abtrennarbeit mit wachsender Störstellenkonzentration erklären. Andere Theorien diskutieren eine Erniedrigung von E durch eine gegenseitige energetische Beeinflussung der Störstellen. Für die Störstellen in Si scheint man mit dieser Annahme die Experimente quantitativ deuten zu können (vgl. § 7), jedoch hängt dort E ganz anders mit der Konzentration zusammen als in Gl. (15). Man neigt darum neuerdings bei den oxydischen Halbleitern mehr zu einer dritten Auffassung, die die Abhängigkeit deuten könnte:

In einem n -Leiter sind nicht nur die absichtlich eingebauten Donatoren enthalten, sondern außerdem Störstellen der verschiedensten Art. Dabei wird nicht nur an die atomaren Störstellen gedacht, sondern auch an gröbere Störungen wie Versetzungen, Kristallitgrenzen u. dgl. Viele dieser Störstellen können Elektronen binden, und so verschieden die Störstellen selbst sind, so verschieden sind auch die Bindungsenergien für die Elektronen. Die von den Donatoren abgespaltenen Elektronen werden dann zunächst von diesen Störstellen gebunden, und zwar der Reihe nach zuerst von den Störstellen mit großer und dann von denen mit kleinerer Bindungsenergie. Für die Konzentration freier Elektronen ist jetzt nicht die Abtrennarbeit der Donatoren maßgebend sondern wie in Gl. (14) die Bindungsenergie E'_A der Störstellen, die ihr Elektron am lockersten binden. Die Steigung der Leitfähigkeitsgerade ist also nicht E_D , sondern $2 E'_A$. Da mit wachsender Donatorenkonzentration immer mehr Störstellen ein Elektron erhalten, wird E'_A dann kleiner, und so läßt sich die MEYER'sche Regel qualitativ erklären. Die quantitativ richtige Abhängigkeit erhält man mit der plausiblen Annahme, daß Störstellen mit kleiner Bindungsenergie entsprechend einer BOLZMANN-Verteilung häufiger vorkommen als solche mit großer.

d) Die Elektronenbeweglichkeit

Die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes und somit die Proportionalität zwischen der mittleren Geschwindigkeit der Elektronen in Richtung eines elektrischen Feldes und der elektrischen Feldstärke setzt voraus, daß sich die Elektronen gegen reibungsähnliche Widerstände durch das Kristallgitter bewegen. Es wird den physikalischen Tatsachen am ehesten gerecht, diese Widerstände durch Zusammenstöße der Elektronen mit dem Gitter darzustellen, bei denen die Elektronen die Vorzugsgeschwindigkeit, die sie durch

das elektrische Feld gewonnen haben, wieder an das Gitter abgeben. Der entscheidende Parameter für die Elektronenbewegung ist demnach eine mittlere Stoßzeit τ , die eine ähnliche Bedeutung hat wie die analoge Größe in der kinetischen Gastheorie.

Den Zusammenhang zwischen der Beweglichkeit v und der mittleren Stoßzeit τ erhält man ganz elementar. Ein beliebig herausgegriffenes freies Elektron des Gitters hat seinen letzten Zusammenstoß im Mittel zu einem um τ früheren Zeitpunkt erlitten. Seitdem ist es durch das elektrische Feld beschleunigt worden und hat dadurch die Geschwindigkeit $u = b\tau = e\mathcal{E}\tau/m^*$ gewonnen. Das ist zugleich die mittlere Geschwindigkeit aller Elektronen. Also folgt

$$v = \frac{u}{\mathcal{E}} = \frac{e}{m^*} \cdot \tau. \quad (18)$$

Durch diesen einfachen Zusammenhang wird die Beweglichkeit v auf die mittlere Stoßzeit τ zurückgeführt²⁶⁾.

Einen rohen Anhaltspunkt für die Größe der Beweglichkeit, und zwar für die Summe $(v_+ + v_-)$, gibt bereits die Leitfähigkeit selbst. Aus der allgemeinen Beziehung $\kappa = (n_+ ev_+ + n_- ev_-)$ folgt für die Eigenleitung mit dem Wert für $n_+ = n_-$ der Gl. (13) bei Extrapolation auf $T \rightarrow \infty$

$$\kappa_\infty = N_0 e (v_+ + v_-).$$

$N_0 e$ hat den universellen Wert 4 Asec/cm^3 , also ist die Summe der Beweglichkeiten in $\frac{\text{cm/sec}}{\text{V/cm}}$ ein Viertel der auf $T \rightarrow \infty$ extrapolierten Eigenleitfähigkeit, wenn man diese in $\text{Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ angibt.

Zu einer wirklichen Messung der Beweglichkeit sind mehrere Verfahren bekannt. Bis auf eines, das aber erst im nächsten § erläutert werden kann, sind alle indirekte Verfahren. Wie die spezifische Leitfähigkeit von der Konzentration der Ladungsträger und ihrer Beweglichkeit abhängt, hängen auch eine Reihe weiterer Effekte von diesen beiden Größen, jedoch in anderer Kombination, ab. Aus zweien dieser Meßverfahren können also die atomistischen Größen n und v berechnet werden. Der wichtigste hierzu benutzte Effekt, der Hall-Effekt, wird in der übernächsten Ziffer genauer besprochen. Weitere Verfahren von geringerer Bedeutung sind die Messung der Widerstandsänderung in einem Magnetfeld und die Messung von Thermospannungen.

Tab. 13 enthält Beispiele für Elektronenbeweglichkeiten bei Zimmertemperatur, Fig. 17 und später Fig. 33 bringen ausführlichere Meßreihen für zwei Substanzen (CuJ und Si) bei verschiedenen Temperaturen und Störstellenkonzentrationen. Im allgemeinen stimmen bei einem bestimmten Stoff die mit verschiedenem Verfahren gemessenen Werte befriedigend überein. Es ergeben sich auch keine Unterschiede bei der Dunkelleitung und der lichtelektrischen Leitung.

²⁶⁾ Einer Beweglichkeit von $300 \frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$, einem mittleren Wert bei Halbleitern, entspricht eine Stoßzeit von $1,7 \cdot 10^{-13} \text{ sec}$ und eine freie Weglänge von 200 \AA , also ein Vielfaches der Gitterkonstante (wenn man beide mit einer thermischen mittleren Geschwindigkeit $u = \sqrt{3 kT/m} \approx 1,2 \cdot 10^7 \text{ cm/sec}$ berechnet).

Tabelle 13

Elektronenbeweglichkeiten in Halbleitern bei 20° C in $\frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$

Stoff	Elektronen	Defektelektronen	Meßverfahren
InSb	41 000	1800 ¹⁾	Hall-Effekt
Ge	3600	1700	Laufzeitmessungen, Hall-Effekt, aus μ und n
Diamant	900	> 200	Hall-Effekt bei lichtelektrischer Leitung
PbS	640	800	Hall-Effekt
AgCl	50		Laufzeitmessungen und Hall-Effekt bei lichtelektrischer Leitung
Cu ₂ O		40—70	Hall-Effekt bei Dunkelleitung und bei lichtelektrischer Leitung
ZnO	10—40		
Se		0,2	Hall-Effekt
Z. Vgl.			
Cu	30		Hall-Effekt
Zn		17	Hall-Effekt

¹⁾ bei —200 °C

Die Unterschiede der Beweglichkeit bei den verschiedenen Halbleitern sind beträchtlich. Ob es noch wesentlich höhere Beweglichkeiten gibt als im InSb ist zweifelhaft, kleinere Werte als in der Tabelle kann man dagegen noch bei manchen Stoffen erwarten. Dieser große Wertebereich von μ kann durch die Theorie einigermaßen verständlich gemacht werden. Man muß dazu nur die verschiedenen Streumechanismen untersuchen, die die mittlere Stoßzeit bestimmen. Man kann sie in zwei Gruppen einordnen: eine Wechselwirkung der Elektronen mit dem Kristallgitter als solchem und eine Wechselwirkung mit den Störstellen des Gitters. Ohne Herleitung der Formeln folgt eine kurze Besprechung der verschiedenen Stoßprozesse. Zwischen n- und p-Leitern braucht nicht unterschieden zu werden, weil die Stoßmechanismen für beide im wesentlichen gleich sind.

1. Homöopolare Kristalle [30, 151, 153]. Faßt man die freien Elektronen als Wellen im Kristallgitter auf, so bedeutet eine Wechselwir-

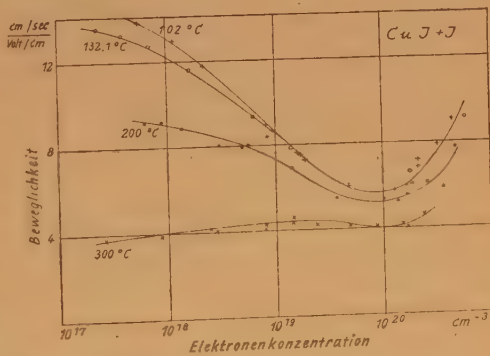


Fig. 17. Beweglichkeit der Defektelektronen in CuJ + J [169].

kung des Elektrons mit dem Gitter eine Streuung der Elektronenwellen. Man erkennt so unmittelbar, daß ein völlig ideales Gitter Elektronen nicht streuen kann. Dazu sind Inhomogenitäten in einem Bereich von der Größenordnung der Wellenlänge notwendig. Diese werden erst durch die Temperaturbewegung des Gitters geschaffen. Man kann dann die Streuung entweder als Streuung der Elektronenwellen an den elastischen Wellen des Gitters behandeln oder auch korpuskular als Zusammenstöße der Elektronen mit Schallquanten. Beide Verfahren sind gleichwertig und ergeben für die Streuwahrscheinlichkeit

$$w = 1/\tau \sim u_{th} \cdot kT,$$

also eine Temperaturabhängigkeit über die Elektronengeschwindigkeit u_{th} und direkt über kT . Der erste Faktor berücksichtigt, daß die Anzahl der Zusammenstöße proportional der Elektronengeschwindigkeit zunimmt, der zweite, daß die Störung des Gitters durch die Wärmeschwingungen, d. h. die Konzentration der Schallquanten, proportional zu T anwächst²⁷⁾. In einem idealen Elektronengas ist die thermische Geschwindigkeit der Elektronen wegen

$$\frac{1}{2} m u_{th}^2 = \frac{3}{2} kT$$

proportional zu \sqrt{T} und somit

$$\tau \sim T^{-3/2} \quad (19)$$

2. Heteropolare Kristalle [67]. Auch in heteropolaren Kristallen können Elektronenwellen nur an Inhomogenitäten gestreut werden, die als Folge der Wärmebewegung entstehen. Der wesentliche Unterschied zu den homöopolaren Kristallen ist eine elektrische Polarisierung des Gitters infolge der Schwingungen der positiven und negativen Ionen gegeneinander. Diese Polarisierungsschwingungen bewirken eine zusätzliche Elektronenstreuung, die bei kleinen Elektronenenergien sehr viel größer ist als die Streuung an den Schallquanten. Bei rein homöopolarer Bindung ist nämlich der Potentialverlauf im Gitter gut ausgeglichen, und darum bewegt sich ein Elektron zwischen zwei Zusammenstößen mit Schallquanten praktisch kräftefrei. In einem polaren Gitter mit seinen geladenen Bausteinen und den dadurch bedingten starken Potentialschwankungen muß dagegen ein überzähliges Elektron den Kristall in seiner Umgebung polarisieren. Es erzeugt so durch seine Anwesenheit an einer bestimmten Stelle dort eine Inhomogenität und damit die Möglichkeit für eine zusätzliche Streuung. Bei diesem Mechanismus hängt die Stoßzeit im wesentlichen exponentiell gemäß

$$\tau \sim (e^{\Theta/T} - 1)$$

von der Temperatur ab. Darin bedeutet Θ die charakteristische Temperatur des Gitters, die u. a. auch in der DEBYE'schen Theorie der spezifischen Wärme auftritt.

3. Geladene Störstellen [49]. Die Streuung der Elektronen an geladenen Störstellen entspricht wegen des gleichen Kraftgesetzes weitgehend der Streuung einer geladenen Partikel an einem isolierten Ion und kann darum mit den gleichen Methoden behandelt werden. Die Streuung von Elek-

²⁷⁾ Dieser gleiche Streumechanismus bestimmt die Elektronenbeweglichkeit in Metallen. Nur ist dort wegen der FERMI-Statistik u_{th} unabhängig von der Temperatur, also $\tau \sim T^{-1}$.

tronen an den Ionen im Plasma einer Gasentladung, die Streuung von α -Teilchen an Atomkernen und schließlich auch die Bewegung von Himmelskörpern im Schwerfeld eines Zentralsterns sind bekannte Analoga. Die Rechnung ergibt für die Streuwahrscheinlichkeit

$$w = 1/\tau \sim N/u_{th}^3.$$

Das ist eine Proportionalität mit der Konzentration N der geladenen Störstellen und eine Temperaturabhängigkeit über u^3 , bei einem idealen Elektrogas wird also

$$\tau \sim T^{+3/2}.$$

Auch diese Abhängigkeit läßt sich ohne lange Rechnungen begründen. Der Krümmungsradius ρ der Bahn eines Elektrons, das in den Wirkungsbereich einer geladenen Störstelle gelangt, ist proportional zu u^2 , da die Radialkraft $m u^2/\rho$ unter sonst gleichen Bedingungen konstant, nämlich gleich der Coulombkraft ist. Außer zu $1/\rho \sim 1/u^2$ ist die gesamte Ablenkung des Elektrons von seiner ursprünglichen geraden Bahn noch proportional zu der Zeit $\tau' \sim 1/u$, während der es sich in der Nähe der Störstelle aufhält. So ergibt sich die Streuwahrscheinlichkeit $\sim 1/u^3$ und, was keiner weiteren Begründung bedarf, $\sim N$, der Konzentration der Streuzentren.

4. Neutrale Störstellen [58]. Die Angaben über die Elektronenstreuung an neutralen Störstellen sind noch widerspruchsvoll. Anscheinend hängt die Streuwahrscheinlichkeit nicht von der Temperatur ab. Die Streuung entspricht etwa der Elektronenstreuung an neutralen Wasserstoffatomen, und Ansätze zu ihrer quantitativen Behandlung greifen auf die dort entwickelten Rechenverfahren zurück. — Ähnlich wie neutrale Störstellen verhalten sich Kristallitgrenzen [52]. Sie sollen einen zu T^{-1} proportionalen Beitrag zur Streuung der Elektronen liefern.

5. τ als Relaxationszeit [19]. Beim Zusammenwirken verschiedener Streumechanismen erhebt sich die Frage, wie die mittlere Stoßzeit aus den einzelnen Streuwahrscheinlichkeiten zu berechnen ist. Die Antwort erhält man aus der Voraussetzung, daß ein Elektron bei einem Zusammenstoß die Energie, die es aus dem elektrischen Feld aufgenommen hat, restlos wieder an das Gitter abgibt und dadurch in das thermodynamische Gleichgewicht zurückkehrt. Die mittlere Stoßzeit τ ist so zugleich die Relaxationszeit, während der sich das thermodynamische Gleichgewicht wieder einstellt. Während einer Zeit dt klingt eine Störung um den Bruchteil dt/τ ab. Mehrere Streuprozesse, die gleichzeitig wirksam sind, addieren sich in ihrer Wirkung zur Wiederherstellung des Gleichgewichts. Also wird

$$\frac{dt}{\tau} = \frac{dt}{\tau_1} + \frac{dt}{\tau_2} + \dots \text{ und } \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} + \dots,$$

d. h. die Streuwahrscheinlichkeiten bzw. die reziproken Stoßzeiten sind additiv [100].

Dieser Ansatz wäre streng richtig, wenn ein Elektron seine gesamte Energie bei dem Zusammenstoß wirklich an das Gitter abgäbe. Tatsächlich ist diese Voraussetzung nicht allgemein erfüllt. Zwar erfolgt die Streuung an Schallquanten völlig isotrop, also ohne irgendwelche Beziehung zur Bewegungsrichtung des stoßenden Elektrons. Die Streuung an geladenen Kristallen ist dagegen eine ausgeprägte Vorwärtsstreuung, bei

der geringe Ablenkungen des stoßenden Elektrons von seiner ursprünglichen Bahn stark bevorzugt werden, und zwar um so stärker, je größer die Geschwindigkeit des Elektrons ist. Die Stoßzeit τ ist demnach gar nicht unbedingt mit der Relaxationszeit identisch, sondern diese ist im allgemeinen noch eine Funktion der Elektronengeschwindigkeit. Streng genommen muß man darum den richtigen Mittelwert von τ nach einem komplizierteren Verfahren bilden²⁸⁾.

Die Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Temperatur ist nach den vorhergehenden Überlegungen recht unübersichtlich. Einfache Verhältnisse sind nur bei hohen Temperaturen zu erwarten, bei denen die Gitterstreuung allein maßgebend ist. Dann gilt für homöopolare Gitter, die bei den Halbleitern meistens vorliegen, die von Störstellen unabhängige Proportionalität, $v \sim T^{-3/2}$. Bei tieferen Temperaturen überwiegt die Streuung an Störstellen, die sowohl von der Temperatur ($\sim T^{+3/2}$ bei geladenen Störstellen) wie auch von den Konzentrationen der neutralen und geladenen Störstellen abhängt. Jedoch hängen auch diese wieder von der Temperatur ab, weil das Dissoziationsgleichgewicht zwischen neutralen und ionisierten Störstellen durch die Temperatur bestimmt wird. Und schließlich ist der Dissoziationsgrad selbst auch noch eine Funktion der Störstellenkonzentration. So ergibt sich im Endeffekt die Beweglichkeit aus einer ganzen Anzahl ineinander geschachtelter Abhängigkeiten, die dazu von Fall zu Fall verschieden sind. Ein Eingehen auf Einzelheiten hat darum wenig Sinn, solange man nicht ein ganz konkretes Beispiel zu diskutieren hat.

Wenn die Energie, die die Elektronen zwischen zwei Zusammenstößen aus dem elektrischen Feld aufnehmen, nicht mehr klein gegen ihre thermische Energie $\frac{3}{2}kT$ ist, kann die Wiederherstellung des thermischen Gleichgewichts durch Zusammenstöße nicht mehr als einfaches exponentielles Abklingen einer kleinen Störung behandelt werden. Insbesondere bleibt τ nicht mehr unabhängig von der elektrischen Feldstärke \mathcal{E} . Damit sind aber auch u und \mathcal{C} nicht proportional zueinander, d. h. das Ohmsche Gesetz gilt nicht mehr. Beim Ge beginnen die Abweichungen bei etwa 600 Volt/cm [48, 141]. Dem entspricht wegen der Elektronenbeweglichkeit von $3600 \frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$ eine mittlere Geschwindigkeit von $2 \cdot 10^6$ cm/sec, die in der Tat nicht mehr klein gegen die thermische Geschwindigkeit 10^7 cm/sec ist (Fig. 18). Bei tieferen Temperaturen beginnen die Abweichungen vom Ohmschen Gesetz schon früher, weil die thermische Geschwindigkeit ab- und die Beweglichkeit durch Gitterstreuung zunimmt.

²⁸⁾ Bezeichnet $f(v)$ die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen, so ist die mittlere Stoßzeit τ der Leitfähigkeitsformel als Mittelwert

$$\bar{\tau} = \frac{\int_0^\infty v^2 \tau(v) f(v) dv}{\int_0^\infty v^2 f(v) dv} = \frac{\overline{v^2 \tau(v)}}{\overline{v^2}} \quad (20)$$

zu berechnen. (Hier in Gl. (20) bedeutet v ausnahmsweise die Geschwindigkeit, und zwar zum Unterschied von u die gesamte.)

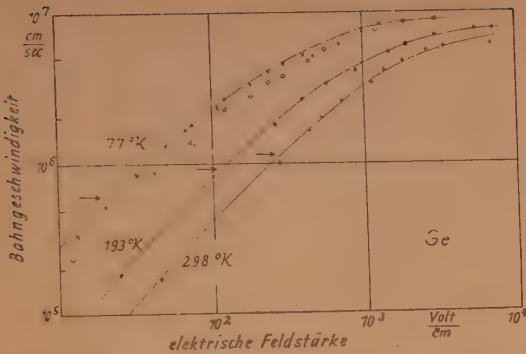


Fig. 18. Beweglichkeit der freien Elektronen in Ge bei hohen Feldstärken [141].

e) Die Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von der Temperatur und der Konzentration der Störstellen

Im Bereich der Störleitung wächst die Elektronenkonzentration nach Gl. (12) exponentiell mit der Temperatur, solange der Vorrat an Störstellen, die ein Elektron abgeben können, nicht merklich angegriffen wird. Daneben fallen der Faktor $T^{3/4}$ bei der Konzentration und die Änderung der Beweglichkeit mit der Temperatur so wenig ins Gewicht, daß praktisch auch die Leitfähigkeit exponentiell anwächst. Bei höheren Temperaturen werden jedoch schließlich praktisch alle Störstellen ionisiert, so daß bei weiterer Temperatursteigerung die Konzentration der freien Elektronen konstant bleibt. Dann wird der Verlauf der Leitfähigkeit allein durch die Beweglichkeit bestimmt. Meist überwiegt bei diesen Temperaturen bereits die Gitterstreuung nach Gl. (19). Dann nimmt die Leitfähigkeit mit wachsender Temperatur proportional zu $T^{-3/2}$ ab, ähnlich wie bei den Metallen mit T^{-1} . Schließlich gelangt man in das Gebiet der Eigenleitung, bei der wieder die Elektronenkonzentration exponentiell mit der Temperatur zunimmt und dadurch den Verlauf der Leitfähigkeit bestimmt. Da die Fehlordnungenergie zur Abspaltung eines Elektrons aus dem Gitterverband notwendig größer ist als die Ionisierungsarbeit von Störstellen, die schon bei tiefen Temperaturen freie Elektronen liefern können, ist der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit bei der Eigenleitung größer als bei tiefen Temperaturen in der Störleitung.

Diese Temperaturabhängigkeit mit zweimal wechselndem Koeffizienten ist typisch für Halbleiter, wenn auch vielleicht in manchen Halbleitern nur begrenzte Teile der ganzen Kurve gemessen werden können. Für Ge (Fig. 1) und LaMnO_3 (Fig. 13) wurden solche Kurven bereits gezeigt, weitere Beispiele folgen bei der Besprechung von Einzelergebnissen für Si (Fig. 33) und ZnO (Fig. 43).

Wie die Temperatur, so hat auch die Konzentration N der Störstellen einen zweifachen Einfluß auf die Leitfähigkeit. Sie wirkt sich sowohl auf die Konzentration der freien Elektronen wie auch auf deren Beweglichkeit aus. Da bei hohen Temperaturen die Beweglichkeit im wesentlichen nur von der Gitterstreuung abhängt, bleibt hier der Einfluß der Störstellen auf die Kon-

zentration der Elektronen allein wirksam. So konnten in Tab. (8) die Untersuchungen WAGNERS und seiner Mitarbeiter über die Leitfähigkeit von Oxyden und ihre Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck der Umgebung mit der Änderung von N ohne Rücksicht auf die Beweglichkeit quantitativ erklärt werden.

Bei tiefen Temperaturen hat man beide Einflüsse zu berücksichtigen. Darum findet man nie eine einfache Wurzelabhängigkeit zwischen der Leitfähigkeit und N , die man nach Gl. (12) erwarten könnte, wonach die Elektronenkonzentration $n \sim N^{1/2}$ ist. Weiter werden die Zusammenhänge durch die Abhängigkeit der Abtrennarbeit E von N kompliziert. Man kann bestenfalls versuchen, aus empirischen Daten den Einfluß von N auf n und v abzuleiten. Das ist in Tab. 14 für die in Fig. 12 dargestellten Messungen an NiO mit Li_2O -Zusätzen geschehen. Wenn auch den Werten im einzelnen keine zu große Bedeutung beigelegt werden sollte, so sind sie doch wohl charakteristisch für die in oxydischen Halbleitern vorkommenden Größenordnungen.

Tabelle 14

Zahlenwerte zur Elektrizitätsleitung in NiO mit Li_2O -Zusätzen bei 300°K

Molekulargewicht: $(M) = 74,69$. Dichte: $\rho = 7,45 \text{ g/cm}^3$.

Daraus: Ionenkonzentration im Gitter $N_v = N \cdot \rho = 6,0 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$.

(N = LOSCHMIDT'sche Konstante = spezifische Molekülzahl = $6,02 \cdot 10^{23}/\text{Mol}$).

Li_2O -Konzentration c	0,01	0,1	2,4	9,05	Atom-%
κ (300°K)	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	0,35	0,8	$\text{Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
E aus $\kappa = \kappa_0 \cdot \exp$ ($-E/2 kT$)	0,88	0,64	0,42	0,30	eV
$[D] = c \cdot N_v$	$6 \cdot 10^{18}$	$6 \cdot 10^{19}$	$1,4 \cdot 10^{21}$	$5,4 \cdot 10^{21}$	cm^{-3}
n aus Gl. (12)	$5,1 \cdot 10^{11}$	$1,6 \cdot 10^{14}$	$5,6 \cdot 10^{16}$	$1,1 \cdot 10^{18}$	cm^{-3}
$n/[D]$	$8,5 \cdot 10^{-8}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	
$v = \kappa/ne$	2000	160	39	5	cm/sec Volt/cm
$v \cdot [D]$	$1,2 \cdot 10^{22}$	$1,0 \cdot 10^{22}$	$5,5 \cdot 10^{22}$	$2,7 \cdot 10^{22}$	$(\text{Voltsec/cm})^{-1}$

Die Beweglichkeit ist nahezu umgekehrt proportional zur Störstellenkonzentration N . Sie ist also als Streuung der Elektronen an den neutralen Störstellen $\text{Li} \bullet \times (\text{Ni})$ zu erklären, die durch den Li-Zusatz im NiO entstehen. Dieser Streumechanismus scheint in den meisten oxydischen Halbleitern bei tiefen Temperaturen zu überwiegen [123] und die Beweglichkeit zu bestimmen.

Experimentell bestimmt man die spezifische Leitfähigkeit durchweg aus Strom- und Spannungsmessungen mit Hilfe des Ohmschen Gesetzes. Die Spannung muß statisch oder durch Kompensation zwischen zwei Sonden gemessen werden. Messungen ohne Potentialsonden sind im allgemeinen bedenklich, wenn man sich nicht ausdrücklich davon überzeugt hat, daß in dem Kontakt Metall-Halbleiter keine Gleichrichtereffekte auftreten. Zahl-

reiche andere in Sonderfällen angewandte Verfahren haben keine allgemeine Bedeutung gewonnen und sind wohl meist als Notbehelfe zu bewerten. Alle Leitfähigkeitsmessungen an Halbleitern leiden darunter, daß das Versuchsmaterial oft schlecht reproduzierbar und inhomogen ist. Das ist der Hauptgrund für viele einander widersprechende Ergebnisse, die man vor allem in der älteren Literatur findet. Andererseits ist der Einfluß der Vorbehandlung und der Zusätze auf die Leitfähigkeit meistens so erheblich, daß bei der Untersuchung allgemeiner Abhängigkeiten nur ausnahmsweise eine größere Genauigkeit notwendig ist.

f) Der Hall-Effekt

Da die Leitfähigkeit eines Stoffes von der Konzentration und der Beweglichkeit der Elektronen abhängt, kann man ein vollständiges Bild von den Leitungsvorgängen nur durch ein zweites unabhängiges Meßverfahren gewinnen, denn zur Bestimmung der beiden Unbekannten n und v sind zwei Bestimmungsstücke notwendig. Nur in wenigen Fällen ist es gelungen, n oder v direkt zu messen, fast immer ist man auf ein anderes indirektes Verfahren angewiesen.

Als besonders aufschlußreich hat sich der Hall-Effekt erwiesen, für den die theoretische Grundlagen am besten geklärt sind. In einem in der x -Richtung von der Stromdichte i_x durchflossenen Leiter entsteht unter der Wirkung eines Magnetfeldes \mathfrak{B}_y eine zu i_x und \mathfrak{B}_y senkrecht stehende elektrische Feldstärke der Größe

$$\mathcal{E}_z = R_H \cdot i_x \cdot \mathfrak{B}_y = R_H \propto \mathcal{E}_x \mathfrak{B}_y.$$

Dadurch wird die Richtung des elektrischen Feldes um einen Winkel

$$\alpha = \mathcal{E}_z / \mathcal{E}_x = R_H \propto \mathfrak{B}_y \quad (21)$$

aus der x - in die z -Richtung gedreht, während der Strom im stationären Zustand offenbar weiterhin in der x -Richtung fließen muß. Der Proportionalitätsfaktor R_H ist die Hall-Konstante.

Modellmäßig kann der Hall-Effekt durch Lorentz-Kräfte erklärt werden, die ein Elektron senkrecht zu seiner Bewegungsrichtung und zur Richtung des Magnetfeldes ablenken. Das Elektron beschreibt dann eine Kreisbahn in einer Ebene senkrecht zu \mathfrak{B}_y , die mit der (LARMOR-) Frequenz $\omega = \frac{e}{m} \mathfrak{B}_y$ durchlaufen wird²⁹⁾. Ein Elektron, das im stationären Zustand durch das aus der x -Richtung herausgedrehte elektrische Feld beschleunigt wird, repräsentiert einen Strom di in Feldrichtung, der der Stoßzeit τ des Elektrons proportional ist. Infolge der Krümmung der Bahn durch das Magnetfeld entsteht ferner eine zu di senkrechte Stromkomponente di_{\perp} mit der Geschwindigkeit $di_{\perp}/dt = \omega \cdot di$. Dieser Stromanstieg dauert bis zur Zeit τ (also $di_{\perp} = \omega \tau di \sim \omega \tau^2$), zu der das Elektron durch einen Zusammenstoß seine aus dem elektrischen Feld aufgenommene Energie verliert. Jedes ein-

²⁹⁾ Diese Beziehung folgt aus der Gleichheit von Radialkraft und Lorentzkraft: $m \omega^2 r = e u \mathfrak{B} = e \omega r \mathfrak{B}$, also $\omega = \frac{e}{m} \mathfrak{B}$ (\mathfrak{B} = Kraftflußdichte des Magnetfeldes).

zelne Elektron erzeugt also in der Feldrichtung einen Strom $di \sim \tau$, senkrecht zur Feldrichtung einen Strom $di_{\perp} \sim \omega \tau^2$, die Gesamtheit der Elektronen entsprechend in Feldrichtung einen Strom $i \sim \bar{\tau}$, und senkrecht dazu $i_{\perp} \sim \omega \bar{\tau}^2$ ³⁰⁾. Der resultierende Strom muß in der x-Richtung fließen, der Winkel zwischen ihr und i ist also der Hallwinkel, für den aus dieser Überlegung

$$\alpha = i_{\perp}/i = \omega \cdot \bar{\tau}^2/\bar{\tau}$$

folgt. Einsetzen dieses Wertes in Gl. (21) ergibt mit $\omega = \frac{e}{m} \mathfrak{B}_y$ und $\kappa = ne v$

$= n \cdot \frac{e^2}{m} \bar{\tau}$ für die Hallkonstante [19]

$$R_H = \frac{\bar{\tau}^2}{\tau^2} \cdot \frac{1}{ne} \quad (22)$$

Der Hall-Effekt bietet also eine Möglichkeit zur Bestimmung der Elektronenkonzentration n , und darin liegt seine Bedeutung für die Untersuchung der Elektrizitätsleitung in Halbleitern. Das Vorzeichen des Halleffekts wird durch das Vorzeichen der Ladungsträger bestimmt. Positive werden relativ zu ihrer Bewegungsrichtung entgegengesetzt abgelenkt wie negative. Da sie in einem elektrischen Feld aber auch in entgegengesetzten Richtungen fließen, werden sie an der gleichen Seite des Leiters konzentriert, und zwar in Richtung der positiven z-Achse eines rechtshändigen Koordinaten-Systems, wenn wie bei der Herleitung der Strom von $+$ nach $-$ in Richtung der positiven x-Achse fließt und das Magnetfeld die Richtung der positiven y-Achse hat. Der Hall-Effekt ermöglicht so eine experimentelle Unterscheidung zwischen n- und p-Leitern. Der Faktor $f = \bar{\tau}^2/\tau^2$ in Gl. (22) hängt nur von der Verteilungsfunktion der Stoßzeiten ab. Er ist notwendig größer oder mindestens gleich 1, meist aber nicht sehr von 1 verschieden.

Für konstantes τ sowie für einfache Metalle und Halbleiter mit entartetem Elektronengas ist $f = 1$. Für die Gitterstreuung eines idealen Elektronengases ist die mittlere freie Weglänge $l = u_{th} \cdot \tau$ unabhängig von der Elektronengeschwindigkeit. Das ist die Voraussetzung der alten LORENTZ'schen Rechnungen, und so ergibt sich der bekannte Wert $f = 3\pi/8 = 1,18$, der bei der Auswertung von Messungen des Hall-Effekts an Halbleitern meistens benutzt wird. Schließlich erhält man für die Streuung eines idealen Elektronengases an ionisierte Störstellen $f = 315\pi/512 = 1,93$.

Wenn sich gleichzeitig positive und negative Elektronen am Strom beteiligen, also stets bei der (Gitter-)Eigenleitung, nimmt der Hall-Effekt ab, weil beide Ladungsträger nach der gleichen Seite des Leiters abgelenkt werden und darum nur eine Differenz wirksam bleibt. Die Rechnung ergibt

$$R_H = f \cdot \frac{n_+ v_+^2 - n_- v_-^2}{(n_+ v_+ + n_- v_-)^2 e} = f \cdot \frac{n_+ - n_- \gamma^2}{(n_+ + n_- \gamma)^2 e} \quad \text{mit } \gamma = v_-/v_+.$$

³⁰⁾ Wie in Gl. (20) soll auch hier durch die Mittelung berücksichtigt werden, daß die Relaxationszeiten im allgemeinen von der Elektronengeschwindigkeit abhängen. Dazu ist jedes τ bzw. τ^2 mit dem Gewichtungsfaktor v^2 zu belegen und über alle vorkommenden Geschwindigkeiten gemäß der Geschwindigkeits-Verteilungsfunktion zu mitteln.

Ein p-Leiter, der beim Erwärmen in das Gebiet der Eigenleitung gelangt, wechselt darum das Vorzeichen des Hall-Effekts bei einer Temperatur, für die $n^+/n^- = \gamma^2$ ist.

Durch eine Kombination von Hallspannungs- und Leitfähigkeitsmessungen kann man die Konzentration n und die Beweglichkeit v der Ladungsträger bestimmen, n aus R_H und weiter v aus $\kappa = n e v$. Dieses Verfahren versagt jedoch bei inhomogenen Leitern. Wenn z. B. gut leitende Kristallite durch schlecht leitende Oberflächenschichten voneinander getrennt sind, wie es bei Oxyden oft der Fall ist, ist das Produkt $R_H \kappa / f$ kleiner als die wahre Beweglichkeit v .

Grundsätzlich können außer dem Hall-Effekt auch alle anderen Effekte, die von n oder v abhängen, als zweites Bestimmungsstück zur Vervollständigung der Leitfähigkeitsmessungen benutzt werden. Allerdings hat kein einziger eine ähnliche Bedeutung gewonnen. Relativ häufig werden noch Thermospannungen gemessen, um zwischen p- und n-Leitung zu entscheiden: In einer Thermokette Metall-Halbleiter fließen die Ladungsträger im Innern des Halbleiters zum kälteren Ende, dieses läßt sich daher positiv bei p- und negativ bei n-Leitern auf. Die Elektronentheorie liefert für die Thermospannung U recht komplizierte Ausdrücke. Näherungsweise besteht für die Störleitung ein linearer Zusammenhang [115] zwischen der „ differentiellen Thermokraft“ dU/dT und dem Logarithmus der Elektronenkonzentration. In den Beispielen der Tab. 8 ist diese infolge eines Dissoziationsgleichgewichtes einer Potenz des Sauerstoffdrucks proportional ($n \sim p^{1/m}$), und darum sollte auch dU/dT linear mit dem Logarithmus des Sauerstoffdrucks zusammenhängen. Das ist in der Tat der Fall [91], allerdings erhält man aus der Thermokraft durchweg größere Werte für m als aus den Massenwirkungsgesetzen und den Leitfähigkeitsmessungen (Fig. 19).

Vielleicht wird man in Zukunft auch magnetische Messungen mehr als bisher zur Erforschung der Leitungsvorgänge heranziehen. Der Auswertung liegt dabei folgender Gedanke zugrunde: In erster Näherung setzt sich die magnetische Suszeptibilität additiv aus drei Anteilen zusammen: Der des ungestörten Gitters, der der Störstellen- und der der freien Ladungsträger. Mißt man die Änderung der Suszeptibilität als Funktion der Temperatur, so kann man daraus die Konzentration der freien Ladungsträger berechnen, weil man theoretische Anhaltspunkte für die Temperaturabhängigkeit der drei Anteile zur Suszeptibilität besitzt. Dieses Verfahren bietet den großen

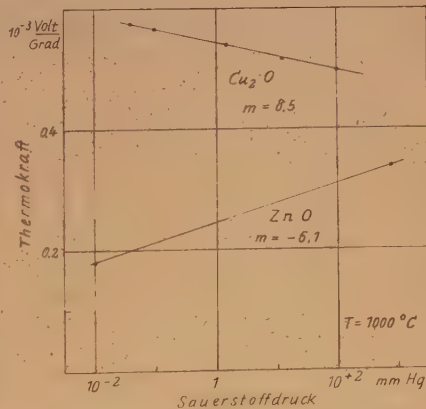


Fig. 19. Thermokraft von ZnO und Cu₂O im Gleichgewicht mit einer Sauerstoffatmosphäre [91]. Die Werte für $1/m$ sollten mit denen der Leitfähigkeitsformel $\kappa \sim p^{1/m}$ übereinstimmen. Tatsächlich ist m bei den Thermokraftmessungen etwas größer.

Vorteil, daß es direkt auf die Bestimmung der Konzentration zugeschnitten ist, unabhängig von allen Transportvorgängen, die besonders in einem inhomogenen Material die Auswertung von Leitfähigkeits-, Hall-Effekts- und Thermokraftmessungen zweifelhaft machen. Die vorliegenden Ergebnisse über α -Sn rechtfertigen zweifellos eine weitere Untersuchung dieser Zusammenhänge [44].

Nach diesen mehr anschaulichen und qualitativen (und keineswegs erschöpfenden) Bemerkungen zur Elektronentheorie der Halbleiter sollen im folgenden Paragraphen die Erscheinungen besprochen werden, die im Hinblick auf die technischen Anwendungen besonders wichtig sind: Die Vorgänge in den Berührungsflächen zwischen Metallen und Halbleitern.

§ 6. Der Kontakt zwischen Metallen und Halbleitern

Wenn sich zwei verschiedene Stoffe berühren, laden sie sich gegeneinander elektrisch auf. Das ist eine der ältesten Erfahrungen aus der Elektrizitätslehre überhaupt, bildet sie doch die Grundlage der Erscheinungen, die man als Reibungselektrizität bezeichnet und von denen die Entwicklung ihren Ausgang genommen hat. Darum kann hier ohne weitere Begründung mitgeteilt werden, daß auch bei der Berührung eines Halbleiters mit einem Metall oder mit einem anderen Halbleiter ähnliche Aufladungen erfolgen. Dadurch entstehen elektrische Raumladungsschichten an den Berührungsflächen. Diese besitzen bei geeigneten Kombinationen ausgeprägte Gleichrichtereigenschaften und erfordern darum eine ausführlichere Behandlung.

Die Raumladungsschichten werden durch Elektronen aus den äußersten Hüllen der beteiligten Atome aufgebaut. Darum sind die Spannungen dieser Doppelschichten von der Größenordnung einiger Zehntel, maximal einiger Volt. Zur Erzeugung dieser Spannungen sind ganz bestimmte Raumladungen notwendig, weil das Potential φ und die Raumladungsdichte ρ durch die Potentialgleichung

$$\varepsilon \varepsilon_0 \operatorname{div} \operatorname{grad} \varphi = -\rho$$

miteinander verknüpft sind. Unter der vereinfachenden Annahme, daß die Raumladungsdichte $\rho(x)$ vor der Berührungsfläche zunächst konstant ist und im Abstand $x = d$ unstetig auf Null abfällt, läßt sich diese Gleichung leicht integrieren (Fig. 20). Man erhält zunächst für die elektrische Feldstärke (mit $\mathcal{E}(d) = 0$)³¹⁾

$$\mathcal{E}(x) = -\operatorname{grad} \varphi = \frac{\rho}{\varepsilon \varepsilon_0} (x - d),$$

weiter für das Potential $\varphi(x) = \frac{\rho}{\varepsilon \varepsilon_0} (d x - x^2/2)$

und schließlich für die Spannung zwischen der Oberfläche ($x = 0$) und dem Innern ($x = d$)

$$V_D = \varphi(d) - \varphi(0) = \frac{\rho}{\varepsilon \varepsilon_0} \cdot \frac{d^2}{2}. \quad (23)$$

³¹⁾ Der negative Wert von \mathcal{E} für $x < d$ bedeutet, daß \mathcal{E} der x -Richtung entgegen, d. h. also zum Metall hingerrichtet ist. In der Fig. 20 ist also streng genommen der Betrag von \mathcal{E} als Funktion von x dargestellt.

Diese Gleichung enthält den für die hier behandelten Fragen wichtigen Zusammenhang zwischen der Raumladungsdichte und der Dicke d der Raumladungsschicht. Hierzu zwei Abschätzungen: In einem Metall kann jeder Gitterbaustein, also rund 10^{23} cm^{-3} , ein Elektron abgeben. Die maximale Raumladungsdichte ist also von der Größenordnung $1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 10^{23} \approx 10^3 \text{ Amperesec/cm}^3$. Mit diesem Wert und $V_D = 1 \text{ Volt}$, $\epsilon = 10$ und $\epsilon_0 = 8,84 \cdot 10^{-14} \text{ Amperesec/Voltcm}$ folgt $d_{\text{Metall}} \approx 10^{-8} \text{ cm}$. Das ist weniger als eine Atomlage. Also braucht nur ein Bruchteil der Atome in der obersten Schicht des Gitters sein Elektron abzugeben, um die Raumladung aufzubauen, die eine Berührungsspannung von etwa 1 Volt erzeugt. Diese Schicht hat darum praktisch keinen Einfluß auf die Leitungsvorgänge. Anders in einem Halbleiter. In ihm werden die Elektronen nur von Störstellen abgespalten, und darum ist die maximale Raumladungsdichte sehr viel kleiner. Bei einer Konzentration von 10^{16} cm^{-3} ist ρ 10^6 mal so klein wie in Metallen und dementsprechend die Dicke der Raumladungsschicht 10^3 mal so groß, also $d_{\text{Halbleiter}} \approx 10^{-5} \text{ cm}$. Eine Schicht dieser Dicke kann sich auf den Strom beträchtlich auswirken, wenn nur ihre Leitfähigkeit genügend klein ist.

Diese Überlegungen gelten in gleicher Weise für positive und negative Raumladungen. Im folgenden soll der in Fig. 20 skizzierte Fall weiter diskutiert werden, bei dem sich ein n-Leiter im Kontakt mit einem Metall positiv auflädt. Dann verarmt die Randschicht des Halbleiters an Ladungsträgern, und ihre Leitfähigkeit nimmt ab. Dieses Elektronendefizit kann nicht durch eine Diffusion von Elektronen aus dem Inneren des Halbleiters heraus aufgefüllt werden. In der Randschicht ist ja ein elektrisches Feld vorhanden, das vom Halbleiter zum Metall gerichtet ist und darum die eindiffundierenden Elektronen in das Innere des Halbleiters zurücktreibt. Tatsächlich stellt gerade das Gleichgewicht beider Wirkungen (Diffusion gegen das elektrische Feld) die richtige Raumladungsverteilung ein³²⁾. Darum wird die Spannung über der Randschicht auch als Diffusionsspannung V_D bezeichnet. — Solch eine Raumladungsschicht ist eine Sperrschicht, d. h. sie besitzt die Eigenschaften eines Gleichrichters. Der Gesamtstrom durch diese Sperrschicht

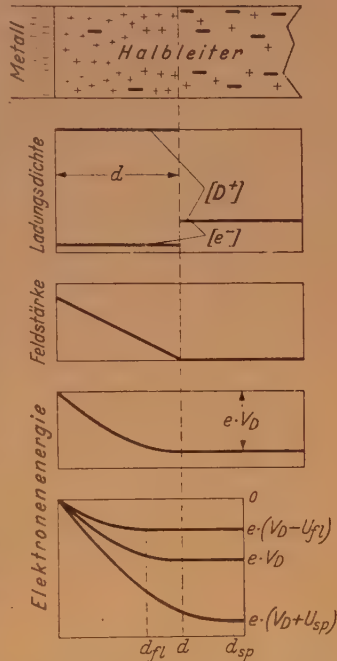


Fig. 20. Die elektrischen Verhältnisse in der Raumladungsschicht zwischen einem Halbleiter und einem Metall für den Sonderfall, daß sich ein n-Leiter im Kontakt mit dem Metall positiv auflädt, also eine Sperrschicht bildet.

³²⁾ Anstelle der zur Vereinfachung angenommenen $\rho = \text{const}$ für $x < d$ und $\rho = 0$ für $x > d$.

ist nämlich die Differenz zweier Teilströme, die vom Metall zum Halbleiter und vom Halbleiter zum Metall fließen und ohne äußere Spannung gleich groß sind. Der erste bleibt bei allen Spannungen konstant, weil vom Metall her gesehen die Höhe des Potentialberges, den die Elektronen überwinden müssen, unverändert bleibt. Der zweite Teilstrom nimmt dagegen exponentiell zu, wenn man eine negative Spannung U_H an den Halbleiter legt, weil dann die Höhe des Potentialberges, vom Halbleiter her gesehen, auf $V_D - U_H$ abnimmt (Fig. 20). Das ist die Durchlaß- oder Flußrichtung der Randschicht. Umgekehrt nimmt der Teilstrom vom Halbleiter zum Metall bei einer positiven Sperrspannung U_{sp} ab, weil die Spannung über der Randschicht auf den Wert $V_D + U_{sp}$ ansteigt. — Wenn sich dagegen der n-Leiter negativ gegen das Metall auflädt, entsteht keine Sperrschicht. Dann wird die Elektronenkonzentration in der Randschicht größer als im Innern des Halbleiters. Die Randschicht leitet also gut und hat darum keinen merklichen Einfluß auf den Widerstand des gesamten Stromkreises. — Man erhält hiernach einen Gleichrichter, wenn man den Halbleiter mit zwei Metallen zur Berührung bringt, von denen nur das eine eine Sperrschicht im Halbleiter erzeugt.

Umgekehrt liegen die Verhältnisse beim Kontakt eines p-Leiters mit einem Metall. Dieser muß sich negativ aufladen, wenn eine Sperrschicht entstehen soll, und eine positive Spannung am Halbleiter erleichtert den Stromdurchgang durch die Sperrschicht (Fig. 21). In beiden Fällen fließen

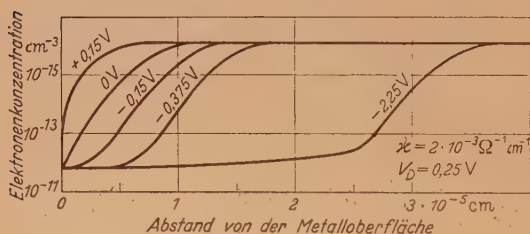


Fig. 21. Die Konzentrationsverteilung der Defektelektroden in der Sperrschicht eines technischen Se-Gleichrichters bei verschiedenen Spannungen an der Sperrschicht, berechnet nach der Schottkyschen Raumladungstheorie [159].

also in der Durchlaßrichtung die Ladungsträger vom Halbleiter zum Metall [146]. — Schließlich entstehen Sperrschichten auch bei der Berührung von zwei verschiedenen Halbleitern. Dann hat man sogar in jedem Halbleiter eine Sperrschicht und kann sie deswegen als Doppelsperrschicht bezeichnen.

Das sind die Grundlagen der Raumladungstheorie der Sperrschicht. Sie stammt von SCHOTTKY [148] und ist heute allgemein anerkannt. Zu einer

befriedigenden Erklärung aller Erscheinungen in Sperrschichten müssen die hier skizzierten Vorstellungen natürlich in jeder Hinsicht erheblich ausgebaut werden, aber das bedarf wohl keiner weiteren Begründung. In den meisten Fällen liegt auch die Sperrschicht gar nicht unmittelbar an der Grenze vom Metall zum Halbleiter, sondern weiter im Innern des Halbleiters. Bei den technischen Se-Gleichrichtern bildet z. B. das in der Sperrelektrode notwendige Cd mit dem Se eine dünne Zwischenschicht von n-leitendem CdSe.

Die Sperrschicht liegt an der Grenze vom CdSe zum p-leitenden Se, sie ist also ebenso eine Doppelsperrschicht, wie die p-n-Schichten in Ge-Dioden und -Transistoren. Sperrschichten direkt an der Grenze vom Metall und Halbleiter können überhaupt nur mit besonderen Vorsichtsmaßnahmen hergestellt werden [137].

Sperrschichten sind etwas recht Häufiges. Tab. 15 belegt das für sehr verschiedene Kombinationen von Halbleitern [98]. R_p ist der Gesamtwiderstand des Paares, ΣR_h die Summe der Widerstände der einzelnen Halbleiter. Stets, auch in den Kombinationen n—n und p—p, ist R_p größer — oft beträchtlich — als ΣR_h , ein Beweis für die Sperrschicht zwischen den beiden Halbleitern. Daß trotzdem nur wenige Halbleiter in der Technik angewandt werden, hat den üblichen Grund: Optimale Anforderungen in physikalischer, technologischer und auch wirtschaftlicher Hinsicht werden nur von einigen wenigen Halbleitern erfüllt.

Tabelle 15
Sperrschichten zwischen zwei Halbleitern

Halbleiterpaar	Leitungs- typ	Kontakt- spannung in V	R_p Ohm	ΣR_h Ohm	$R_p/\Sigma R_h$
$\text{Cu}_2\text{O}, \text{TiO}_2$. .	p, n	< 0	$8,3 \cdot 10^7$	$7,0 \cdot 10^3$	1 2000
CuO, TiO_2 . .	„	$\approx -0,4$	$3,0 \cdot 10^7$	$1,3 \cdot 10^4$	2 300
$\text{U}_3\text{O}_8, \text{TiO}_2$. .	„		$6,7 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^6$	480
Se, TiO_2 . . .	„	$\approx -0,4$	$1,7 \cdot 10^7$	$6,3 \cdot 10^4$	270
$\text{UO}_2, \text{TiO}_2$. .	„	$\approx -0,4$	$4,1 \cdot 10^5$	$5,9 \cdot 10^3$	70
Se, WO_3 . . .	p, n	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} > 0$	$1,0 \cdot 10^6$	$1,6 \cdot 10^5$	6,2
$\text{Cu}_2\text{O}, \text{WO}_3$. .	„		$1,6 \cdot 10^6$	$3,7 \cdot 10^5$	4,3
UO_2, WO_3 . .	„		$5,0 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^5$	5,0
$\text{TiO}_2, \text{WO}_3$. .	n, n	$\left. \begin{array}{l} \text{einige} \\ \text{Zehntel} \end{array} \right\}$	$4,0 \cdot 10^6$	$2,0 \cdot 10^4$	200
ZnO, TiO_2 . .	„		$2,5 \cdot 10^7$	$3,8 \cdot 10^4$	660
$\text{UO}_2, \text{Cu}_2\text{O}$. .	p, p	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \approx 0$	$2,0 \cdot 10^4$	$5,5 \cdot 10^3$	3,6
UO_2, Se . . .	„		$5,0 \cdot 10^4$	$3,3 \cdot 10^4$	1,5

Sperrschichten finden eine praktische Anwendung in den weit verbreiteten Sperrschicht-Gleichrichtern (Fig. 22)³³⁾, sowie in den Detektoren der Hochfrequenztechnik (Fig. 23), die im vergangenen Jahrzehnt als Ergebnis

³³⁾ In Deutschland werden fast nur noch Se-Gleichrichter hergestellt. Die früher weitverbreiteten Cu_2O -Gleichrichter haben nur noch Bedeutung als Meßgleichrichter. In den USA behaupten sie sich allerdings auch noch neben den Se-Gleichrichtern als Starkstromgleichrichter. Außerdem gibt es noch Cu_2S - und MgS -Gleichrichter für Sonderzwecke. CuJ -Gleichrichter, die auch einmal eine gewisse Bedeutung hatten, sind dagegen völlig durch die moderneren Gleichrichter verdrängt worden.

der systematischen Untersuchungen am Si und Ge erheblich verbessert werden konnten. Ein ganz neues Anwendungsgebiet ist durch die Entdeckung von BARDEEN und BRATTAIN [29] eröffnet worden, daß die Charakteristik einer Sperrschicht durch eine 3. Elektrode gesteuert werden kann. Man kann

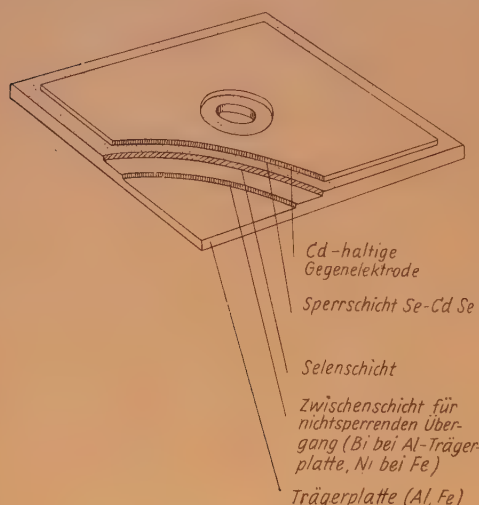


Fig. 22. Aufbau eines Se-Gleichrichters [41]. Das Se-Photoelement ist ähnlich gebaut, nur tritt an Stelle der massiven Gegenelektrode aus einer Cd-Legierung eine durchsichtige, meist aus CdO.

auf diese Weise Halbleiter-Verstärker, „Transistoren“, bauen, die sich von den Elektronenröhren durch eine praktisch unbegrenzte Lebensdauer und das Fehlen einer besonderen Heizung sehr vorteilhaft unterscheiden. Daß sich die weitere Entwicklung der Transistoren sehr auf die Schwachstrom- und Fernmeldetechnik auswirken wird, ist sicher; in welchem Umfang, ist allerdings noch gar nicht abzusehen.

Sperrschichten scheinen ferner für die Wirkungsweise der Se-Photoelemente wichtig zu sein, die in Beleuchtungsmessern und ähnlichen Instrumenten eine große Bedeutung gewonnen haben. Photoelemente liefern bei Belichtung ohne äußere Spannungsquelle

einen Strom. Der Kurzschlußstrom ist proportional der Bestrahlungsstärke³⁴⁾, und zwar fließt maximal für jedes absorbierte Lichtquant ein Elektron durch den Stromkreis. In ihrem

³⁴⁾ Ein Hinweis für die praktische Anwendung der Photoelemente: Der Innenwiderstand des Meßinstruments und des übrigen Stromkreises muß klein gegen den Innenwiderstand des Photoelements sein. Nur dann ist der Strom der Bestrahlungsstärke proportional.

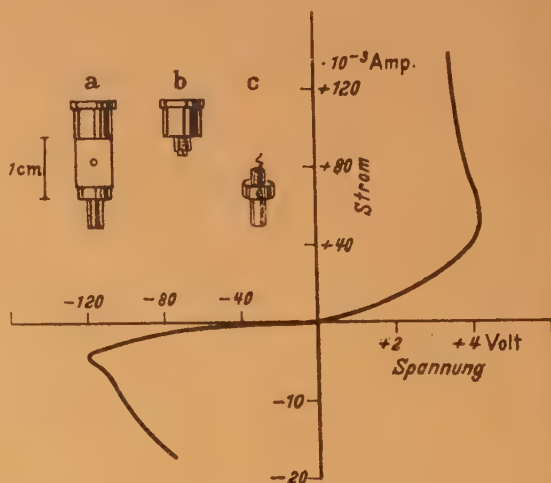


Fig. 23. Aufbau und Gleichstromkennlinie eines Ge-Detektors für hohe Sperrspannungen. Man beachte die verschiedenen Maßstäbe für die Durchlaß- und die Sperrichtung.

Aufbau unterscheiden sich Photoelemente nur in einer Hinsicht wesentlich von Gleichrichtern: Die an die Sperrschicht angrenzende Metallelektrode ist bei den Photoelementen so dünn, daß der größte Teil des auffallenden Lichtes durch sie hindurch in den Halbleiter eindringt und erst in der Sperrschicht absorbiert wird. Nach einem Vorschlag von MOTT [129] beruht die Wirkungsweise auf der Bildung eines Paares von n- und p-Elektronen in der Sperrschicht als Folge der Absorption eines Lichtquants. Beide werden durch das elektrische Feld in der Sperrschicht voneinander getrennt. Das freie Elektron wird bei einem n-Leiter in den Halbleiter hinein, das Defektelektron zum Metall hin bewegt. Diese Theorie erklärt eine ganze Reihe von Beobachtungen recht befriedigend [116], u. a. auch die Tatsache, daß der Strom des Photoelements in der Richtung fließt, in der das gleiche Element, als Gleichrichter benutzt, sperren würde. Allerdings sind die Zusammenhänge zwischen dem Gleichrichter- und dem Photoeffekt nicht immer so eng, wie man nach dieser Theorie erwarten mußte. Oft sind gute Photoelemente nur schlechte Gleichrichter und umgekehrt. Vielleicht müssen darum zur Deutung dieser Beobachtungen auch weitere, vielleicht noch unbekannte Effekte herangezogen werden.

Ein sichtbares Analogon zur Sperrschicht in Halbleitern findet man vor Sonden in Gasentladungen [108]. Hier erkennt man die Raumladungsschicht daran, daß sie nicht leuchtet, weil die zur Anregung notwendigen Elektronen fehlen (LANGMUIR'scher Dunkelraum). Wegen der kleinen Trägerkonzentration in Gasentladungen ($\approx 10^{10} \text{ cm}^{-3}$) ist die Dicke der Raumladungsschicht sehr viel größer als in Halbleitern ($\approx 1 \text{ mm}$) und darum ohne Mühe zu sehen. Ändert man die Trägerkonzentration durch Verändern des Entladungsstromes oder die Spannung an der Sonde, so ändert sich auch die Größe des Dunkelraumes genau entsprechend den Verhältnissen in der Sperrschicht eines Halbleiters (Fig. 24). Auch die Strom-Spannungs-Kennlinie solch einer Sonde stimmt weitgehend mit der eines Gleichrichters überein (Fig. 25). In beiden Fällen handelt es sich eben um die Wirkungen von Raumladungen, deren Verhalten durch die gleiche Potentialgleichung vorgeschrieben wird. Auf die Modellversuche an KBr-Kristallen, bei denen die Sperrschicht durch elektrolytische Vorgänge gesteuert werden kann, sei an dieser Stelle nur erinnert [87].

In der Sperrschicht, vor allem an der dem Metall zugewandten Oberfläche, sinkt die Elektronenkonzentration auf sehr kleine Werte. Wenn die Diffusionsspannung groß genug ist, kann sie unter den Wert sinken, der bei der Eigenleitung des störstellenfreien Halbleiters vorhanden sein würde. In diesem Fall muß der Halbleiter seinen Leitungstyp von n- in p-Leitung umkehren. Da nämlich die Eigenleitung als Dissoziationsgleichgewicht aufgefaßt werden kann³⁵), muß das Konzentrationsprodukt $[e^-][e^+]$ nach Gl. (13') an jeder Stelle im Halbleiter, also auch in der Sperrschicht, den gleichen Wert haben. Sinkt nun $[e^-]$ unter den Gleichgewichtswert $[e^-]_0 = [e^+]_0$ der Eigenleitung, so wird $[e^+]$ größer als $[e^-]$, und der Halbleiter, der nach der Art seiner Störstellen ein n-Leiter sein sollte, wird in diesen Teilen der Sperrschicht ein p-Leiter. Diese Inversion des Leitungstyps erfolgt bei n-Ge im Kontakt mit Schwermetallen und erzeugt die Transistor-Effekte, die in der

³⁵) Ungestörtes Gitter $\rightleftharpoons e^- + e^+$ (Tab. 7, Zeile 1).

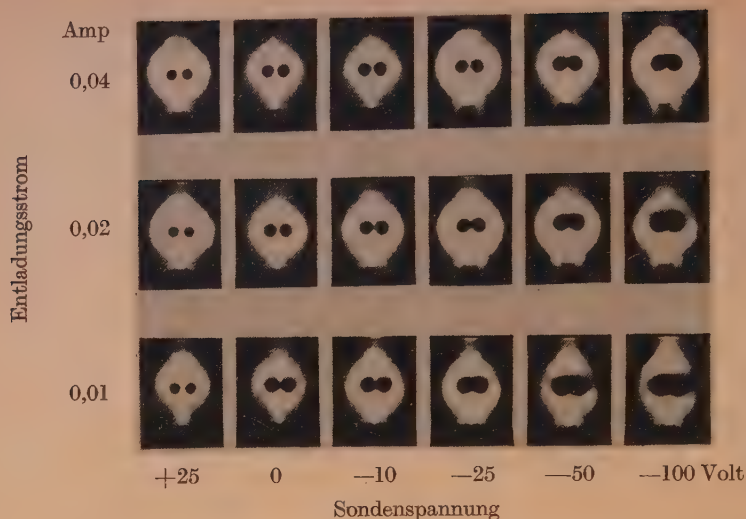


Fig. 24. Der LANGMUIRSche Dunkelraum in Gasentladungen als Analogon zur Sperrschicht in Halbleitern. Die Größe des Dunkelraumes nimmt bei abnehmender Trägerkonzentration, also abnehmender Stromstärke der Gasentladung, und bei zunehmender negativer Sondenspannung zu [108].

kurzen Zeit seit ihrer Entdeckung eine unerwartet große wissenschaftliche und technische Bedeutung gewonnen haben.

Die Inversionsschicht in n-Ge kann durch den relativ einfachen Versuch nach Fig. 26 nachgewiesen werden. Bei einem dreieckigen Ge-Streifen

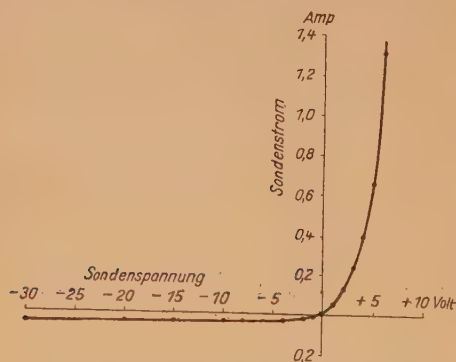


Fig. 25. Stromspannungskennlinie einer Sonde in einer Gasentladung [71].

sind die Metallelektroden an einer Seite und der gegenüberliegenden Ecke angebracht worden. Bei Anlegen eines rechteckigen Spannungsimpulses hat der Strom den gleichen zeitlichen Verlauf nur dann, wenn die Ecke negativ ist. Im anderen Fall nimmt der Strom noch nach Einschalten des Spannungsimpulses weiter zu. Deutung: In beiden Fällen strömen von der positiven Elektrode aus der Inversionsschicht Defektelektronen in das Innere des Ge hinein. Dort rekombinieren sie nach kurzer Zeit mit den freien Elektronen.

In dem schmalen Teil des Streifens, der den größten Beitrag zum Gesamt widerstand leistet, gelangen sie darum nur, wenn die Ecke positiv ist. Dort setzen sie während ihres Einstromens den Widerstand merklich herab, d.h. der Strom muß weiter ansteigen.

Zu einer genaueren Messung eignet sich die etwas kompliziertere Anordnung nach Fig. 27 besser. Auf einen schmalen Streifen von n-Ge mit breiten Enden, an die die Elektroden angelötet sind, sind im Abstand von einigen Millimetern zwei feine metallische Sonden aufgesetzt. Die erste nahe der Anode (Emittor) bekommt eine kleine positive, die andere näher zur Kathode (Kollektor) eine größere negative Spannung relativ zum Ge am Ort der Sonde. Gemessen wird der zeitliche Verlauf des Kollektor-Stromes nach Einschalten der positiven Spannung am Emittor. Im ersten Augenblick wächst der Kollektor-Strom sprunghaft, weil wegen der positiven Emittor-Spannung das Potential im Ge vor dem Kollektor auf einen größeren positiven Wert springt. Gleichzeitig strömen aus der Inversionsschicht vor dem Emittor Defektelektronen in das Ge hinein und auf die Kathode zu. Jedoch ist ihre Konzentration relativ klein, so daß das allmähliche Auffüllen des Ge mit Defektelektronen keinen merklichen Einfluß auf das Potential vor dem Kollektor hat. Sobald die Defektelektronen aber bis zum Kollektor geströmt sind, nimmt der Strom beträchtlich zu, weil der Kollektor wegen seiner negativen Vorspannung alle positiven Ladungsträger aus dem Ge herauszieht. So ist der zweite Stromanstieg zu deuten, den die Experimente gezeigt haben. Die verwaschene Form des Anstieges ist eine Folge der thermischen Bewegung der Defektelektronen, die sich als ungeordnete Bewegung der gerichteten Strömung auf die Kathode zu überlagert. Aus dem Abstand beider Sonden und der Zeitdauer zwischen dem Einschalten der Emittor-spannung und der Ankunft der Defektelektronen am Kollektor erhält man ihre Geschwindigkeit und nach Division durch die elektrische Feldstärke daraus die Beweglichkeit. Unabhängig von den speziellen Versuchsbedingungen ergibt sich $v_+ = 1700 \frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$ in voller Übereinstimmung mit dem Wert, der auch aus dem Hall-Effekt und bei dem soeben beschriebenen Ver-

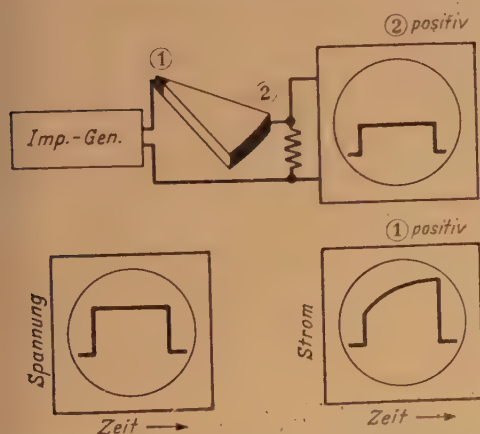


Fig. 26. Qualitativer Nachweis der Inversionsschicht zwischen n-Ge und einem Schwermetall [140].

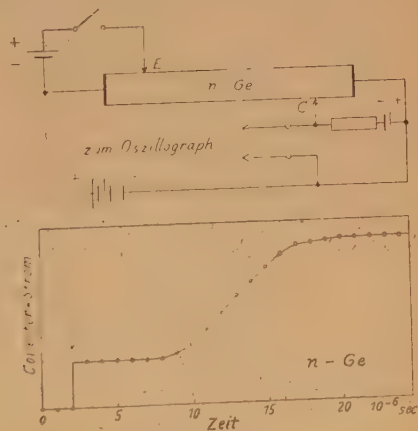


Fig. 27. Laufzeitmessungen an Defektelektronen, die aus einer Inversionsschicht in n-Ge hineinströmen [82].

sich mit Hilfe der EINSTEIN'schen Beziehung aus der Unschärfe des zweiten Stromanstiegs abgeleitet werden kann. Ändert man den Abstand der Sonden oder die elektrische Feldstärke im Ge, in beiden Fällen also die Laufzeit der Defektelektronen, so kann man Aufschlüsse über die Verluste durch Rekombination mit freien Elektronen gewinnen. So ist die mittlere Lebensdauer der Defektelektronen im n-Ge bestimmt worden. Sie hängt beträchtlich von Störungen des Gitters ab und ist kürzer an der stark gestörten Oberfläche als im Innern des Ge. Die erreichten Höchstwerte liegen bei 10^{-3} sec. Man findet sie aber nur in extrem störstellenarmem Ge. Meistens sind die Werte 1—2 Größenordnungen niedriger. Mit der gleichen Versuchsanordnung kann man auch die Beweglichkeit von freien Elektronen bestimmen. Dazu müssen alle Spannungsquellen umgekehrt gepolt und das n-Ge durch p-Ge ersetzt werden. Dann erhält man $v_- = 3600 \frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$, ebenfalls in voller Übereinstimmung mit mehreren anderen Meßverfahren.

Laufzeitmessungen sind z. Zt. das genaueste Verfahren zur Messung der Elektromobilität. Seine Anwendung in der beschriebenen Form ist jedoch auf wenige Fälle beschränkt und Ge bis jetzt das einzige genau untersuchte Beispiel. In einer abgewandelten, aber besonders anschaulichen Form ist das Verfahren auch auf die lichtelektrischen Ströme im AgCl angewandt worden [83]. AgCl-Kristalle wurden mit Lichtblitzen sehr kurzer Dauer aus einer Gasentladungslampe bestrahlt. Das kurzwellige Licht wird restlos in einer dünnen Oberflächenschicht absorbiert und löst dabei Elektronen aus. Diese werden durch ein elektrisches Feld, das synchron mit den Lichtblitzen für eine bestimmte Zeitdauer eingeschaltet wird, in das Innere des Kristalls hineingezogen. Dort bleiben sie nach Ausschalten des elektrischen Feldes stecken. Die entstehende elektrische Raumladung wird nachträglich von selbst durch elektrolytische Prozesse ausgeglichen. Dadurch entsteht im Endeffekt metallisches Silber. Dieses schwärzt das AgCl, denn dieser Prozeß ist ja die bekannte photochemische Zersetzung des AgCl, die bei allen photographischen Prozessen ausgenutzt wird, nur mit dem Unterschied, daß hier das „photographische Bild“ nicht dort entsteht, wo das Licht absorbiert worden ist. Wieder kann man aus dem Laufweg der Elektronen, der aus der Verteilung der Schwärzung im AgCl leicht ausgemessen werden kann (Fig. 28), aus der Zeitdauer, während der das elektrische Feld eingeschaltet war, und aus der Feldstärke die Beweglichkeit berechnen. Man erhält bei Zimmertemperatur $v_- = 50 \frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$ und die schon bekannte $T^{-3/2}$ -Abhängigkeit von der Temperatur (Fig. 30). Allerdings ist das in diesem Fall kein eindeutiger Beweis für eine Gitterstreuung an Schallquanten. Zufällig erhält man für AgCl innerhalb der Fehlergrenzen die gleiche Temperaturabhängigkeit aus der Annahme, daß die Elektronen überwiegend an den optisch wirkenden Schwingungen eines heteropolaren Gitters gestreut werden.

Schaltet man das elektrische Feld so lange ein, daß die Elektronen den AgCl-Kristall ganz durchlaufen können und legt man gleichzeitig ein magnetisches Feld senkrecht zum elektrischen an den Kristall, so kann man mit dieser Anordnung auch den Hall-Effekt „sehen“. Durch Ausmessen der Verschiebung der Silberausscheidungen kann so die Beweglichkeit auf eine unabhängige Weise gemessen werden (Fig. 29). Beide Ergebnisse stimmen in diesem Fall vollkommen miteinander überein.

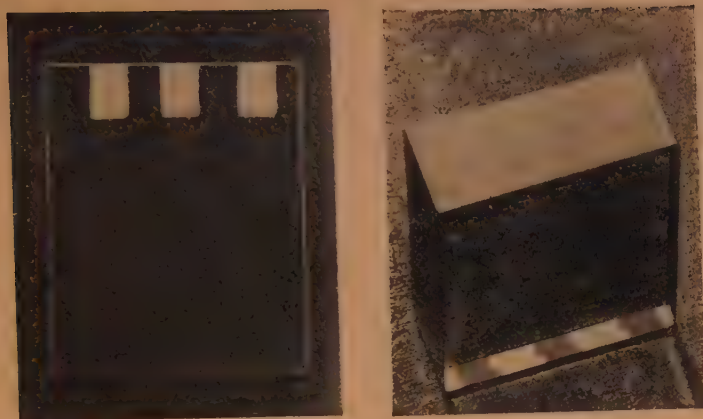


Fig. 28 und 29. Laufzeitmessungen und Hall-Effekt an optisch ausgelösten freien Elektronen in AgCl [83]. In Fig. 28 war das elektrische Feld nur kurze Zeit eingeschaltet, so daß die Elektronen nur eine kurze Strecke im Kristall zurücklegen konnten. Wo sie steckengeblieben sind, erzeugen sie metallisches Silber, das den Kristall schwärzt, in der hier reproduzierten Dunkelfeldaufnahme jedoch hell erscheint. In Fig. 29 war das elektrische Feld so lange eingeschaltet, daß die Elektronen den ganzen Kristall durchlaufen konnten. Gleichzeitig durchsetzte ein Magnetfeld den Kristall senkrecht zur Papierebene. Um die Ablenkung der Elektronen durch die Lorentz-Kräfte, also den Hall-Effekt sichtbar zu machen, wurde der gleiche Kristall zweimal beleuchtet, zunächst die vordere Hälfte der oberen Fläche, wobei das Magnetfeld auf den Betrachter hin gerichtet war, dann die hintere Hälfte bei einem vom Betrachter fortgerichteten Magnetfeld. Darum sind die Silberausscheidungen an der Grundfläche des Kristalls um den doppelten Betrag gegeneinander versetzt. Im Gegensatz zur Fig. 28 ist Fig. 29 eine Hellfeldaufnahme.

Das bei den Laufzeitmessungen im Ge benutzte Prinzip, Defektelektronen aus einer Inversionsschicht in den n-Leiter hineinzuziehen, erklärt auch die Wirkungsweise des „Transistors“, eines verstärkenden Dreielektrodenkristalls [29]. In seiner Urform ist er ein Ge-Detektor, jedoch mit einer zweiten, im geringen Abstand von der ersten aufgebrachten Metallspitze (Fig. 31a). Die eine, der Emitter, der als Steuerelektrode dient, bekommt eine kleine positive Vorspannung gegen das n-Ge, die zweite, der Kollektor, der die Rolle der Anode in Elektronenröhren übernimmt, bekommt eine größere negative Spannung (Fig. 32). Wesentlich für die Wirkungsweise aller inzwischen entwickelten Formen ist die Inversionsschicht vor dem Emitter. Aus dieser strömen wegen seiner positiven Spannung Defektelektronen in das Germanium hinein, dort werden sie von dem Feld des negativen Kollektors erfaßt, der sie seinerseits aus dem Ge herauszieht. Bei einem hinreichend kleinen Abstand der Spitzen und bei großer Lebensdauer der Defektelektronen in gut gereinigtem Ge kann man die Verluste durch Rekombination der Defektelektronen mit den freien Elektronen des n-Ge weitgehend herab-

setzen³⁶⁾. Im Grenzfall wird dann der vom Kollektor aufgenommene Strom an Defektelektronen genau so groß wie der vom Emittor abgegebene und folgt dessen Schwankungen infolge einer Steuer-Wechselspannung am Emittor

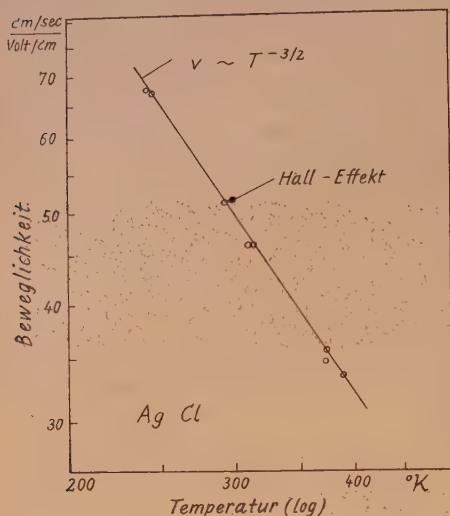


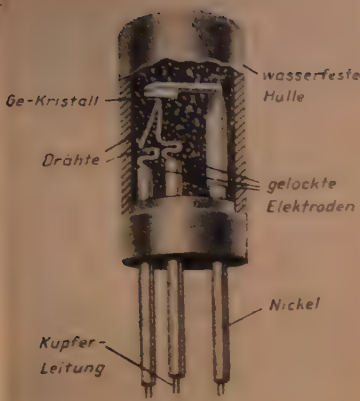
Fig. 30. Die Beweglichkeit optisch ausgelöster Elektronen in AgCl [83].

Die gesamte Verstärkung wird sogar noch größer, weil ein verstärkter Einstrom von Defektelektronen in die Sperrschicht des Kollektors dort die Raumladungsverhältnisse so verändert, daß auch der Strom zwischen dem Kollektor und der Basiselektrode zunimmt, somit außer der Spannungsverstärkung auch noch eine Stromverstärkung erfolgt.

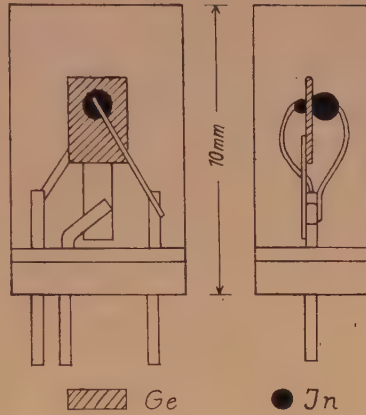
An den kleinen Spitzen des Transistors kann nur eine kleine elektrische Leistung umgesetzt werden, weil sich die Spitzen sonst zu stark erwärmen. Außerdem ist der rein mechanische Kontakt nicht ganz zuverlässig, das bedingt ein starkes „Rauschen“ des Transistors. Beide Nachteile vermeidet der Schichttransistor. Man hat die notwendige Inversionsschicht vor den Emittor auch in der Berührungsschicht zwischen einem n- und einem p-Leiter. Eine bloße mechanische Berührung eines n- und eines p-Leiters bringt zwar offensichtlich keinen Vorteil gegenüber dem Spitzentransistor. Man kann aber auch p- und n-Leitung in dem gleichen Ge-Kristall nebeneinander erzeugen, indem man auf der einen Seite ein Element der 5. Gruppe, meist

³⁶⁾ Damit die Defektelektronen während ihrer Lebensdauer einen möglichst großen Weg zurücklegen können, muß ihre Beweglichkeit groß sein. Durch diese Bedingung wird die Anzahl der Halbleiter, die sich zur Herstellung von Transistoren eignen, sehr eingeschränkt. Außer Si und Ge sowie den dazu isoelektronischen III-V-Verbindungen InSb usw. hat sich bis jetzt nur noch die Bleisulfidgruppe PbS, PbSe und PbTe als brauchbar herausgestellt.

unverändert. Bereits das bedeutet eine technisch verwertbare Verstärkung. Der Emittor bildet nämlich mit dem Ge eine Sperrschicht, die in Durchlaßrichtung belastet ist, also einen kleinen Widerstand besitzt. Auch der Kollektor bildet mit dem Ge eine Sperrschicht, diese ist aber in Sperrichtung belastet und hat darum einen großen Widerstand. Der gleiche Strom von Defektelektronen, der vom Emittor zum Kollektor fließt, kann also im ersten Kreis über einen kleinen Arbeitswiderstand mit einer kleinen Spannung gesteuert werden und im zweiten Kreis über einem großen Arbeitswiderstand eine große Spannung erzeugen. So entsteht eine Spannungsverstärkung, die maximal gleich dem Verhältnis der Widerstände beider Sperrschichten ist.



31a



31b

Fig. 31a. Innenaufbau eines Spitzentransistors [14].

Fig. 31b. Schnittzeichnungen eines p-n-p-Schichttransistors der Philips-Werke [168]. Zum Schutz gegen Feuchtigkeit und mechanische Beschädigungen des Ge-Plättchens mit den angeschmolzenen In-Elektroden wird der ganze Transistor mit Kunststoff vergossen. Der Kollektor ist größer als der Emittor ($r_K/r_E = 3$). Dadurch wird die Stromverstärkung größer, weil so auch zur Seite diffundierende Defektelektroden den Kollektor noch erreichen können.

Sb, auf der anderen Seite ein Element der 3. Gruppe, meist In, einbaut. Man kann dazu z. B. den Kristall aus einer Sb-haltigen Schmelze wachsen lassen, wobei auch etwas Sb in den Kristall eingebaut wird und n-Leitung erzeugt. Setzt man der Schmelze nach einiger Zeit einen überschuß von In zu, so wird nun auch In im Überschuß in das Ge eingebaut und so resultiert p-Leitung. Einfacher schmilzt man auf n-leitendes Ge einen Tropfen In auf. Dann löst sich so viel In in dem angrenzenden Ge, daß auch eine p-leitende Schicht entsteht. Den heute wichtigsten p-n-p-Transistor [154] erhält man entsprechend durch Aufschmelzen von 2 In-Tropfen auf den gegenüberliegenden Seiten eines dünnen Ge-Plättchens mit den Abmessungen $2 \times 3 \times 0,1$ mm (Fig. 31b). Die beiden In-Tropfen sind Emittor und Kollektor, die Basiselektrode wird an das Ge selbst angelötet. Die mit dieser Anordnung erzielten Fortschritte zeigt Tab. 16. Die Belastbarkeit ist auf das Zehnfache gesteigert, und das Rauschen ist rund 1000mal kleiner als beim Spitzentransistor. Trotz der geringeren Stromverstärkung, die beim Schichttransistor kleiner als 1 ist, ist auch die Leistungsverstärkung rund 100mal so groß geworden,

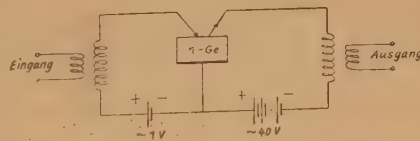


Fig. 32. Eine Schaltungsmöglichkeit zur Verstärkung mit Transistoren.

Tabelle 16
Eigenschaften von Spitzen- und Schichttransistoren

	Spitzen- transistor	Schicht- transistor
Stromverstärkung	2 — 4	0,9 — 0,99
Leistungsverstärkung	$10^2 — 10^3$	$10^4 — 10^6$
Nutzleistung	0,02 — 0,04	0,4 Watt
Wirkungsgrad	10 — 30 %	50 %
Obere Frequenzgrenze	$6 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^5$ Hertz
Rauschziffer*)	$10^4 — 10^6$	10^2

*) Sie ist definiert als Verhältnis der Rauschleistung eines Transistors zu der eines äquivalenten Ohm'schen Widerstandes, in dem die Rauschspannungen nur durch thermische Dichteschwankungen der Elektronen entstehen. Bezogen wird sie auf das Frequenzintervall $\Delta \nu = 1$ Hz und eine Frequenz von 1000 Hz.

weil die p-n-Schicht eine günstigere Strom-Spannungs-Charakteristik hat als der Spitzendetektor. Weil die Kapazität wegen der größeren Fläche der Sperrschicht zugenommen hat, ist zwar die obere Frequenzgrenze niedriger, aber für viele praktische Anwendungen ist dieser Nachteil belanglos.

Die zukünftige Entwicklung des Transistors ist noch nicht abzusehen. Alle Anzeichen sprechen dafür, daß er in der Elektronik eine sehr große Bedeutung gewinnen wird. Schon jetzt befaßt sich eine sehr umfangreiche Literatur mit seiner Physik und Technik³⁷⁾. Ein weiteres Eingehen auf Einzelheiten wäre an dieser Stelle jedoch fehl am Platze.

§ 7. Die Elemente der vierten Gruppe des periodischen Systems

Dem allgemeinen Überblick über die Physik der Halbleiter in den vorhergehenden Paragraphen folgen in diesem und dem nächsten gleichsam als Zusammenfassung genauere Angaben über die Elemente der 4. Gruppe des periodischen Systems und über einen oxydischen Halbleiter, nämlich ZnO.

Ob Si und Ge zu den Metallen oder den Halbleitern zu rechnen seien, ist lange umstritten gewesen. Erst die während des letzten Krieges an den verschiedensten Stellen durchgeführten Forschungen haben diese Frage eindeutig beantwortet und dazu so viel Einzelheiten erbracht, daß Si und Ge heute als die Stoffe gelten können, deren Leitungsmechanismus am besten bekannt ist. Der Grund für diesen Wandel war die durch einige ältere Beobachtungen gestützte Vermutung, daß sich mit Hilfe dieser beiden Elemente besonders wirksame Detektoren für die Funkmeßtechnik herstellen lassen würden, deren Entwicklung in allen kriegführenden Ländern ein vordringliches Problem war. Si und Ge sind die Halbleiter, an denen zum erstenmal eine Elektroneneigenleitung nachgewiesen wurde. Die Bedeu-

³⁷⁾ Vgl. z. B. [10, 14, 15, 16, 19, 21].

tung 3- und 5-wertiger Zusätze für die Leitfähigkeit wurde von LARK-HOROVITZ [110] und seinen Mitarbeitern gefunden und später auch an vielen anderen Stellen systematisch untersucht.

In einer auf diesen älteren Arbeiten beruhenden Untersuchung des Si sind die meisten bis zu diesem Zeitpunkt bekannten Zusammenhänge in einer Untersuchungsreihe wiedergewonnen worden [134]. Darum gibt diese Arbeit einen bemerkenswert vollständigen Überblick über die Ergebnisse und Probleme. An einer Anzahl Si-Proben, die mit verschiedenen Mengen von B und P legiert worden waren, wurden die Leitfähigkeit und der Hall-Effekt gemessen, und daraus die Trägerkonzentration, ihre Beweglichkeit und ihre mittlere freie Weglänge berechnet. Die Ergebnisse, die an den B-Legierungen gewonnen wurden, sind in den Fig. 33 zusammengestellt. Die Leitfähigkeit zeigt das gewohnte Bild: Störleitung bei tiefen, Eigenleitung bei hohen Temperaturen. Ähnlich ist das Bild bei der Elektronenkonzentration, die aus den Leitfähigkeits- und Hall-Effekt-Messungen berechnet wurde. Bei tiefen Temperaturen hängt sie eindeutig von der Störstellenkonzentration ab. Mit steigender Temperatur wächst sie exponentiell entsprechend dem Dissoziationsgleichgewicht



Bei etwa 100° C ist der Vorrat an gebundenen Defektelektronen durch Ionisierung aller Störstellen erschöpft. Erst bei weiter wachsender Temperatur nimmt die Konzentration durch gleichzeitige Bildung von Überschuß- und Defektelektronen aus dem Gitterverband wieder zu. Eine besondere Stütze findet dieses Bild durch einen Vergleich der Bor- und der Defektelektronenkonzentration im Erschöpfungsgebiet: Beide stimmen exakt miteinander überein.

Auch die Beweglichkeit zeigt im wesentlichen die erwartete Temperaturabhängigkeit. Bei hohen Temperaturen überwiegt die Gitterstreuung mit $\nu \sim T^{-3/2}$ unabhängig von der Störstellenkonzentration. Bei tiefen Temperaturen wird das Bild durch die Störstellenstreuung bestimmt. Darum nimmt die Beweglichkeit mit abnehmender Temperatur und zunehmender Störstellenkonzentration ab. Bei kleinen Temperaturen sind gleichzeitig ionisierte und neutrale Störstellen vorhanden, ihre Konzentrationen hängen gemäß dem Dissoziationsgleichgewicht von der Temperatur ab. Beide wirken sich in verschiedener Weise auf die Beweglichkeit aus. Darum erhält man keine einfache Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Temperatur, insbesondere nicht die $T^{+3/2}$ -Abhängigkeit der Streuung an ionisierten Störstellen. Aber die gemessenen Werte lassen sich widerspruchslös durch das Zusammenwirken der verschiedenen Prozesse erklären.

Ganz ähnliche Ergebnisse wurden an den mit P legierten, also n-leitenden Si-Proben gewonnen, jedoch ist die Beweglichkeit der Elektronen rund 3mal so groß wie die der Defektelektronen.

Auch beim Si nimmt wie bei den oxydischen Halbleitern die Abtrennarbeit der Elektronen von den Störstellen mit wachsender Störstellenkonzentration ab (Fig. 34). Sie wird zu Null bei einer Störstellenkonzentration von $7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, die — vielleicht aber nur zufällig — nahe mit der kritischen Elektronenkonzentration in Gl. (8) übereinstimmt.

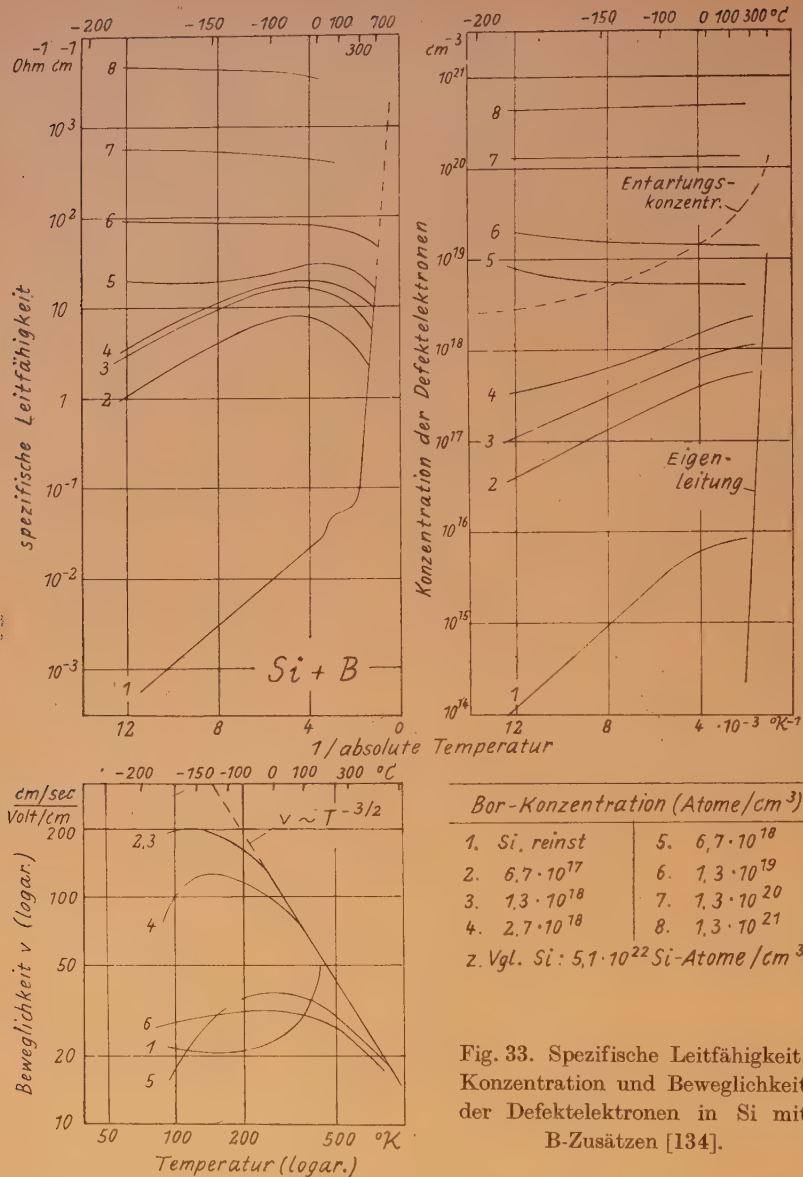


Fig. 33. Spezifische Leitfähigkeit, Konzentration und Beweglichkeit der Defektelektronen in Si mit B-Zusätzen [134].

Die Abhängigkeit ist hier von anderer Form als in Gl. (15). Statt ihrer gilt $E = E_0 - \alpha N^{1/3}$, wobei E_0 die Abtrennarbeit bei „unendlich großer Verdünnung“ der Störstellen und N die Störstellenkonzentration bedeuten. α ist die Konstante $4,3 \cdot 10^{-8}$ eVolt/cm. Diese Beziehung zeigt ganz offenbar, daß die Abtrennarbeit durch eine gegenseitige Beeinflussung der Störstellen erniedrigt wird, denn $N^{1/3}$ ist ihrem Abstand umgekehrt proportional. Tatsächlich sind auch mit ähnlichen Ansätzen Formeln

abgeleitet worden, die den Wert für α ungefähr richtig ergeben [47]. Daß man auch die Werte E_0 selbst richtig berechnen kann, wurde schon bei der allgemeinen Diskussion der Abtrennarbeiten festgestellt.

Im Erschöpfungsgebiet der Störleitung ist die Leitfähigkeit wegen des Überwiegens der Gitterstreuung der Störstellenkonzentration proportional. Das zeigt Fig. 35 für n- und p-leitendes Si und Ge, die aus den obigen und zahlreichen weiteren ähnlichen Messungen zusammengestellt ist. Aus solchen Messungen kann man unabhängig vom Hall-Effekt und von Laufzeitmessungen die Beweglichkeit auf eine dritte Art bestimmen, nämlich als Quotient $v = \kappa/n e$, denn die Elektronenkonzentration im Erschöpfungsgebiet ist der Konzentration des Zusatzes gleich³⁸). Diese kann man chemisch oder nach einem anderen Verfahren bestimmen, das völlig unabhängig von allen elektrischen Messungen am Ge ist. Daß auch dieses Verfahren, welches die denkbar wenigsten Annahmen über den Leitungsmechanismus braucht, die gleichen Werte liefert wie die zwei anderen Verfahren, verdient darum durchaus Beachtung (Tab. 17).

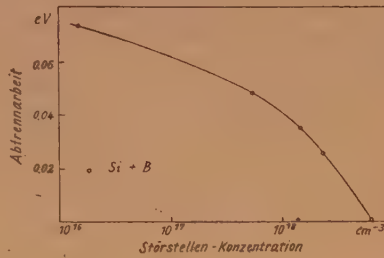


Fig. 34. Abtrennarbeit der Defektelektronen von Akzeptoren in Si [134].

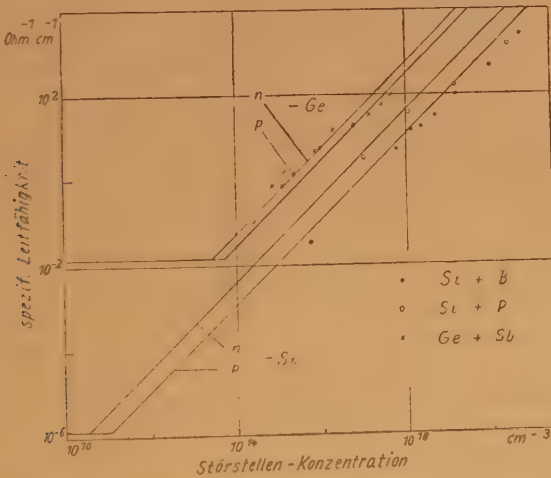


Fig. 35. Spezifische Leitfähigkeit von Si und Ge bei 300° K. in Abhängigkeit von der Störstellenkonzentration [111].

³⁸ Die mitgeteilten Werte wurden am Ge mit radioaktiven Sb^{124} gemessen, das trotz der geringen Konzentration ($< 10^{-3}$ Atom-%) durch seine Strahlung quantitativ nachgewiesen werden kann.

Tabelle 17

Elektronenbeweglichkeit in Ge bei 20° C in $\frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$

Meßverfahren	Auswertung	Elektronen	Defektelektronen
Hall-Effekt*)	$v = \frac{8}{3\pi} \cdot \kappa \cdot R_H$	3600	1700
Laufzeit-Messungen	$v = u/\mathcal{E}$	3600	1700
Spezif. Leitfähigkeit	$v = \kappa/ne$	3350	≈ 1700
Widerstandsänderung im Magnetfeld	$\frac{\Delta \rho}{\rho} = \left(\frac{3\pi}{8}\right)^2 \cdot \frac{4-\pi}{\pi} \cdot \mathcal{B}^2 \cdot v^2$	≈ 5000	≈ 5800
Lichtelektr. Leitung	$v = \Delta \kappa / \Delta n e$	$v_- + v_+ = 5300$	
Z. Vgl.: Hall-Effekt an aufgedampften Schichten			1—50

*) In älteren Veröffentlichungen werden für die aus dem Hall-Effekt berechneten Beweglichkeiten kleinere Werte angegeben, die außerhalb der Fehlergrenze liegen. Dieser Widerspruch hat sich inzwischen als harmlos herausgestellt. Der Hall-Effekt ist an besser leitenden Proben gemessen worden, weil an diesen die Messungen einfacher sind. In diesen sind aber mehr Störstellen enthalten, und darum ist in ihnen die Beweglichkeit tatsächlich kleiner als in den schlechtleitenden Proben, die man für Laufzeitmessungen bevorzugt. Dort braucht man ja Proben mit geringen Rekombinationsverlusten, also sehr reines Ge.

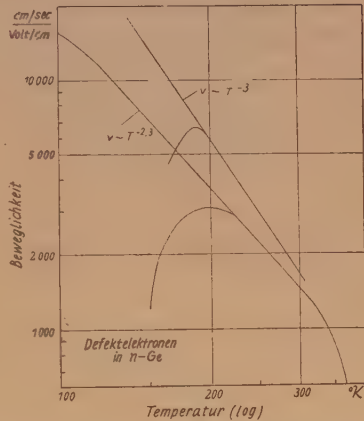
Trotz dieser erfreulich gut übereinstimmenden Ergebnisse aller drei Meßverfahren muß man sich aber doch die Frage vorlegen, ob das wirklich unbedingt so sein muß [135]. Die „mikroskopische“ Elektronenbeweglichkeit der Leitfähigkeitsformel ist nach ihrer Definition gleich dem Quotienten κ/ne . Darum sind die Werte der dritten Zeile in Tab. 17 zweifellos am direktesten gemessen und somit am zuverlässigsten. Die Laufzeitmessungen können prinzipiell kleinere Werte für v ergeben, weil die Elektronen auf ihrem Weg zwischen den beiden Sonden zeitweilig an Störstellen gebunden werden könnten. Diese Werte sind demnach Mittelwerte der Beweglichkeit, bei denen die „Rastpausen“ der Elektronen eingerechnet sind. Die gute Übereinstimmung der beiden letzten Spalten der Tabelle beweist allerdings, daß bei der vorliegenden Messung die Elektronen nicht durch solche Rastpausen verzögert worden waren. Anders bei tiefen Temperaturen (Fig. 36). Hier ergeben die Laufzeitmessungen eindeutig kleinere Beweglichkeiten als der Hall-Effekt, ein Beweis für die vorübergehende Bindung der Elektronen in Haftstellen. Ihre Bindungsenergie ist aber offenbar so klein, daß sie sich bei höheren Temperaturen nicht mehr bemerkbar machen.

Der Hall-Effekt schließlich ist nur ein sehr indirektes Verfahren. Schon der Faktor $f = \bar{\tau}^2/\tau^2$ bringt eine Unsicherheit in die Auswertung der Messungen. Wenn er auch grundsätzlich nicht kleiner als 1 sein kann und in allen bekannten Fällen kleiner als 2 ist, kann man ihn doch erst genau angeben, nachdem der Leitungsmechanismus in allen Einzelheiten bekannt ist. Daß die Beziehung $R_H = f/ne$ überhaupt nur eine Näherungsformel ist, und bei höheren magnetischen Feldstärken abzuändern ist, sei nur am Rande bemerkt. Jedenfalls benutzt man bei der Auswertung des Hall-Effekts

und auch der anderen galvanomagnetischen und thermoelektrischen Effekte weitgehende theoretische Überlegungen, deren Voraussetzungen wohl keineswegs immer ganz gesichert sind.

Darum braucht man die abweichenden Werte für die Beweglichkeit, die aus der Widerstandsänderung im Magnetfeld berechnet wurden, auch nicht als bedenkliches Symptom dafür zu werten, daß die ganzen Vorstellungen über den Leitungsmechanismus falsch sein könnten. Da sich in Tab. 19 zeigen wird, daß dieses Meßverfahren auch für graues Sn offenbar falsche Werte der Beweglichkeit ergibt, liegt hier zweifellos ein nicht befriedigend gelöstes Problem der Elektronentheorie vor.

Fig. 36. Laufzeitmessungen an Defektelektronen in n-Ge ergeben bei abnehmender Temperatur zunächst die übliche Beweglichkeitszunahme infolge abnehmender Gitterstreuung. Bei tieferen Temperaturen nimmt die Beweglichkeit scheinbar ab, weil die Defektelektronen vorübergehend an Haftstellen gebunden werden [114a]. Daß die Abnahme wirklich durch Haftstellen verursacht wird und nicht durch eine zunehmende Störstellenstreuung, zeigen Messungen bei gleichzeitiger Ultrarotbelichtung. Dadurch werden alle Haftstellen besetzt, und tatsächlich fehlt dann die Beweglichkeitsabnahme. ν hängt hier stärker von der Temperatur ab als bei der normalen Gitterstreuung $\sim T^{-3/2}$. Der größere Exponent 3 gehört zu einer mechanisch verspannten Probe, der kleinere 2,3 hat sich auch aus dem Hall-Effekt in p-Ge ergeben [54a].



Aus der lichtelektrischen Leitung erhält man die Summe der Beweglichkeiten. Jedes absorbierte Lichtquant erzeugt ein Paar von Elektronen und Defektelektronen. Aus der Anzahl der absorbierten Lichtquanten und der Lebensdauer der gebildeten Paare erhält man zunächst die Konzentration der zusätzlichen durch die Belichtung geschaffenen Ladungsträger und daraus zusammen mit der durch das Licht erregten zusätzlichen Leitfähigkeit die Beweglichkeit ν .

Überraschend sind die kleinen Beweglichkeiten in dünnen aufgedampften Schichten. Verursacht werden sie wahrscheinlich durch eine sehr starke Streuung der Elektronen an neutralen Störstellen, denn die Aufdampfschicht ist kristallographisch sicher viel stärker gestört als ein aus der Schmelze erstarrtes polykristallines Gefüge oder gar ein Einkristall. Diese niedrigen Werte erklären auch, warum man mit Aufdampfschichten keine brauchbaren Detektoren und Transistoren herstellen kann. Daß die Aufdampfschichten stets p-leitend sind, gleichgültig, ob man n-Ge oder p-Ge verdampft, ist auch eine Folge der starken Gitterstörungen: Ge-Leerstellen sind Akzeptoren, wie schon auf S. 28 besprochen:

Wegen der häufigen Anwendung des Hall-Effekts für Beweglichkeitsmessungen sei noch eine oft auftretende Fehlerquelle genannt, die sich leider in vielen Fällen nicht vermeiden läßt, aber die Auswertung der Messungen recht illusorisch macht [170]. Gesinterte Proben und Aufdampfschichten von Halbleitern sind polykristallin aufge-

baut. Meist werden die Störstellen in den Oberflächen der Kristallite anders beschaffen sein als im Innern, also auch die Leitfähigkeit. Häufig, vor allem bei n-leitenden Oxyden, sind gut leitende Kristallite durch schlecht leitende Oberflächenschichten voneinander getrennt. Dann sind α und R_H völlig undefinierte Mittelwerte, und die daraus berechneten Größen n und v sagen über den Leitungsmechanismus nichts aus. Diese Fehlerquelle läßt sich durch die Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit nachweisen. Bei hohen Frequenzen werden die schlecht leitenden Zwischenschichten kapazitiv kurz geschlossen, und die Leitfähigkeit nimmt daher bei hohen Frequenzen zu (vgl. Fig. 45).

Wie in § 4a schon kurz erwähnt wurde, kann man in Ge auch ohne Fremdatome allein durch eine Fehlordnung des Gitters eine Störleitung erzeugen. Ein Beispiel dafür ist der Beschuß von Ge mit Neutronen [113]. Dadurch wird n-leitendes Ge in p-leitendes umgewandelt, wobei die Leitfähigkeit durch ein Minimum geht, während die Leitfähigkeit von p—Ge durch den Beschuß monoton ansteigt.

Offenbar kann also nur eine Fehlordnung des Gitters den Wechsel von n- zu p-Leitung verursacht haben. Am wahrscheinlichsten ist eine FRENKEL'sche Fehlordnung mit besetzten Zwischengitterplätzen und einer gleichen Anzahl von Leerstellen. Die ersteren können Elektronen abspalten, die letzteren Elektronen binden. Danach könnte man zunächst eine gegenseitige Neutralisation beider Störstellen vermuten. Beide unterscheiden sich jedoch durch die Bindungsenergien. Es wird angenommen [97], daß das erste Elektron der Ge-Atome auf Zwischengitterplätzen abgespalten und an Ge-Leerstellen gebunden ist. Das zweite Elektron kann nicht mehr durch thermische Anregung abgespalten werden, jedoch ist die Elektronenaffinität der Leerstellen so groß, daß diese ein zweites Elektron aus dem Gitterverband anlagern, formal also ein Defektelektron abspalten, und so zu p-Leitung Anlaß geben. Diese Leitfähigkeitsänderungen können durch nachträgliches Tempern und langsames Abkühlen wieder rückgängig gemacht werden.

Daneben entstehen durch Atomumwandlungen bleibende Änderungen. Durch thermische Neutronen werden aus den verschiedenen Ge-Isotopen Ga, As und Se im Verhältnis 0,69 : 0,22 : 0,02 gebildet. Die Produktion des 3-wertigen Ga überwiegt beträchtlich, und darum entsteht auch durch diese Kernumwandlungen p-Ge. Innerhalb der Fehlergrenzen stimmen die aus dem Neutronenfluß und den Wirkungsquerschnitten berechneten Konzentrationen der Umwandlungsprodukte mit den aus dem Hall-Effekt gemessenen überein (Tab. 18) [113]. Für die Kernumwandlung durch Deutronen und α -Teilchen sind die Wirkungsquerschnitte mehrere Zehnerpotenzen kleiner, so daß praktisch nur die durch Tempern rückgängig zu machenden Leitfähigkeitsänderungen entstehen.

Die Leitfähigkeit von Si — ebenso auch von Se, Te und Cu_2O — nimmt bei Bestrahlung stets ab. Die Ionisierungsarbeit der fehlgeordneten Si-Atome ist also zu groß und die Elektronenaffinität der Leerstellen zu klein, als daß diese Störstellen durch thermische Anregung zur Leitfähigkeit beitragen können. Im Gegenteil, sie binden die von anderen Störstellen abgespaltenen Defekt- oder Überschußelektronen und setzen dadurch die zuvor vorhandene Leitfähigkeit herab.

Tabelle 18
Atomumwandlungen in Ge

	Anfängliche Elektronen- Konzentr.	Neutronen- Strom	Elektronen-Konzentr. nach der Bestrahlung		
	cm ⁻³		aus Wirkungs- querschnitten cm ⁻³	aus Hall-Effekt cm ³	Differenz %
1 (n)	$-5,25 \cdot 10^{14}$	$4,56 \cdot 10^{17}$	$+8,82 \cdot 10^{15}$	$+6,16 \cdot 10^{15}$	-27
2 (n)	$-2,28 \cdot 10^{16}$	$2,54 \cdot 10^{18}$	$+2,92 \cdot 10^{16}$	$+3,21 \cdot 10^{16}$	+9
3 (n)	$-5,47 \cdot 10^{16}$	$4,37 \cdot 10^{18}$	$+3,48 \cdot 10^{16}$	$+5,25 \cdot 10^{16}$	+33
4 (n)	$-1,17 \cdot 10^{16}$	$2,54 \cdot 10^{18}$	$+4,03 \cdot 10^{16}$	$+5,20 \cdot 10^{16}$	+22
5 (n)	$-1,48 \cdot 10^{14}$	$2,54 \cdot 10^{18}$	$+5,05 \cdot 10^{16}$	$+4,45 \cdot 10^{16}$	-13
6 (p)	$+5,02 \cdot 10^{14}$	$2,54 \cdot 10^{18}$	$+5,15 \cdot 10^{16}$	$+4,95 \cdot 10^{16}$	-4
7 (p)	$+4,60 \cdot 10^{14}$	$8,04 \cdot 10^{17}$	$+6,25 \cdot 10^{16}$	$+5,22 \cdot 10^{16}$	-20
8 (n)	$-4,04 \cdot 10^{14}$	$1,06 \cdot 10^{19}$	$+2,15 \cdot 10^{17}$	$+1,90 \cdot 10^{17}$	-13

Bei sehr tiefen Temperaturen unter 20° K nimmt die Störleitung des Ge nicht weiter in dem Maße ab, wie durch Extrapolation des Exponentialgesetzes von hohen Temperaturen zu erwarten war [94]. Gleichzeitig wird die Hallkonstante unabhängig von der Temperatur, nachdem sie im Zwischengebiet ein Maximum durchlaufen hat (Fig. 37). Ob diese völlig unerwartete Temperaturabhängigkeit durch Entartungsercheinungen oder durch einen direkten Elektronenübergang zwischen den Störstellen, ohne daß die Elektronen dabei „frei“ werden, d. h. ins Leitungsband gelangen, oder vielleicht auch durch einen noch ganz unbekannten Effekt verursacht wird, kann wohl noch nicht entschieden werden. Der direkte Elektronenübergang von Störstelle zu Störstelle, der schon früher mehrfach als Tunnelleitung oder Tunnelhaftleitung diskutiert [75], aber noch nie nachgewiesen worden ist, gilt als der wahrscheinlichste Mechanismus³⁹⁾. Mit diesem Bild können die Messungen richtig beschrieben werden, wenn die Beweglichkeit der an die Störstellen gebundenen Elektronen je nach der Störstellenkonzentration (10^{14} bis 10^{17} cm⁻³) zwischen 10^{-4} und $100 \frac{\text{cm/sec.}}{\text{Volt/cm}}$ beträgt.

Parallel zur Leitfähigkeit ändert sich auch die optische Absorptionskonstante des Si und Ge im ultraroten Spektralbereich [33]. Die reinen Elemente besitzen eine recht scharfe Absorptionskante bei 1,1 bzw. 1,7 μ (bei 300° K). Kurzwelligeres Licht wird metallisch absorbiert, langwelligeres nur wenig geschwächt durchgelassen. Störstellen erzeugen eine Ultrarotabsorption, und diese wird um so stärker, je größer die Leitfähigkeit ist (Fig. 38). Das gilt nicht nur für die durch den Einbau von Fremdatomen erzeugte Leitfähigkeit, sondern auch für die Leitfähigkeitsänderungen durch Bestrahlungen. In Si und n-Ge nimmt die Absorption etwa $\sim \lambda^2$ mit wachsender Wellenlänge zu. In p-Ge ist sie bei gleicher Leitfähigkeit beträchtlich

³⁹⁾ Neuerdings ist diese Leitungsart noch einmal wieder diskutiert worden [149], um widersprechende Ergebnisse von Hall-Effekt- und Thermokraftmessungen am Se [53] zu erklären.

größer [40], und das Absorptionsspektrum zeigt ausgeprägte Selektivitäten (Fig. 39). Aber auch hier nimmt die Absorption mit wachsender Leitfähigkeit zu, und zwar streng proportional zur Konzentration der Defektelektronen, wie parallel durchgeführte Messungen des Hall-Effekts zeigten (Fig. 40). Wie diese Spektren im einzelnen zu deuten sind, müssen weitere Untersuchungen ergeben. Bemerkenswert bleibt jedenfalls die enge Beziehung zwischen den elektrischen und optischen Eigenschaften.

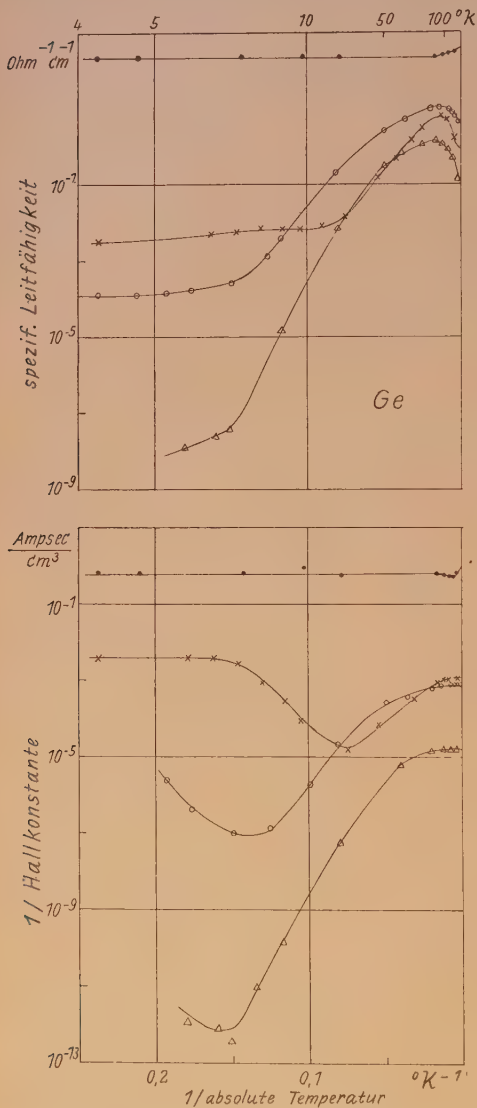


Fig. 37. Bei sehr tiefen Temperaturen verlangsamt sich die Abnahme der Leitfähigkeit von Ge. Gleichzeitig nimmt die reziproke Hall-Konstante, also wohl die Konzentration der am Strom teilnehmenden Ladungsträger wieder zu [94].

Prinzipiell ähnliche Verhältnisse wie am Si und Ge sind, wenn auch noch nicht in gleicher Vollständigkeit, am grauen (α -) Sn und an Diamant gewonnen worden. — Da Diamanten noch nicht synthetisch hergestellt werden können, ist der Einfluß willkürlicher Zusätze auf die Leitfähigkeit unbekannt. Zudem werden Messungen durch die sehr geringe Leitfähigkeit ($\approx 10^{-15}$ Ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$ bei 200° C) erheblich erschwert. Um so erfreulicher ist das Ergebnis einer Beweglichkeitsmessung mit Hilfe des Hall-Effekts bei der lichtelektrischen Leitung [107]. Es ergab sich die gleiche Größenordnung wie bei den anderen Elementen und die gleiche für Gitterstreuung charakteristische Temperaturabhängigkeit $v \sim T^{-3/2}$ (Fig. 41).

Am α -Sn konnten dagegen, obwohl die Substanz für den Experimentator nicht sehr angenehm ist, vollständiger Leitfähigkeits- und Beweglichkeitsmessungen durchgeführt werden [44, 45, 105]. Sie zeigen in jeder Hinsicht das vertraute Bild (Fig. 42).

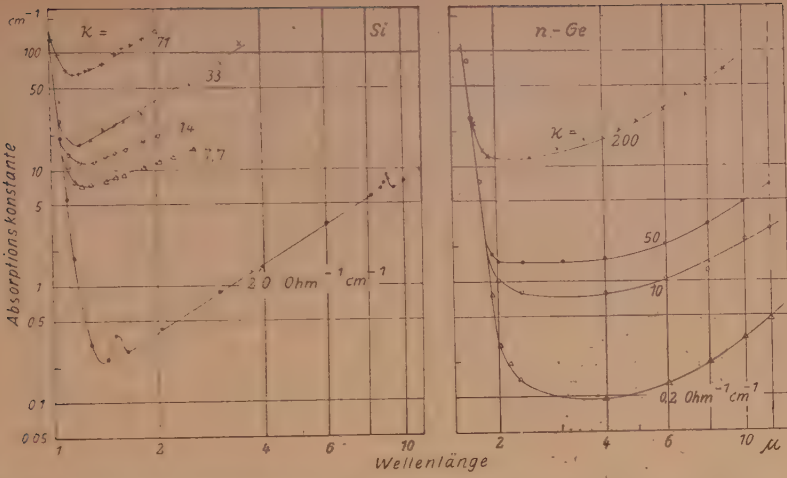


Fig. 38. Absorptionskonstante von Si und Ge im Ultraroten bei verschiedenen Störstellenkonzentrationen [33].

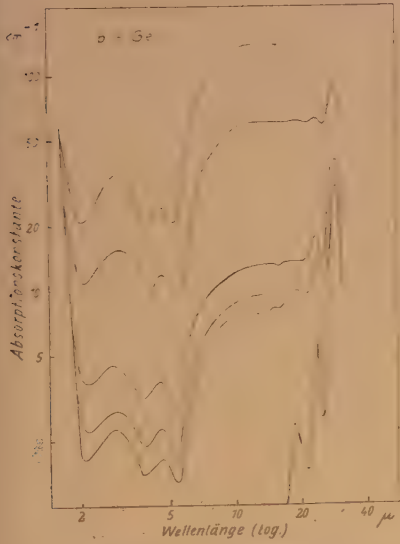


Fig. 39. Selektive Ultrarotsorption von p-Ge mit In oder Al als Akzeptoren [104].

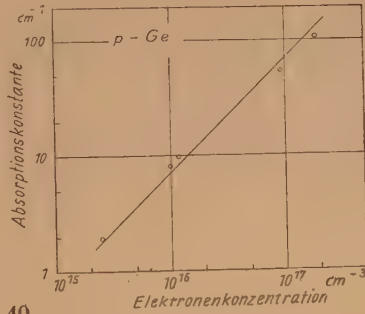


Fig. 40.

Fig. 40. Die Absorptionskonstante der Ultrarotabsorption ist der Konzentration der Ladungsträger proportional. Für diese Abbildung wurden die Kurven der Fig. 39 bei einer Wellenlänge von $12 \text{ m}\mu$ ausgewertet [104].

Fig. 41. Beweglichkeit optisch ausgelöster Elektronen in Diamant [107].

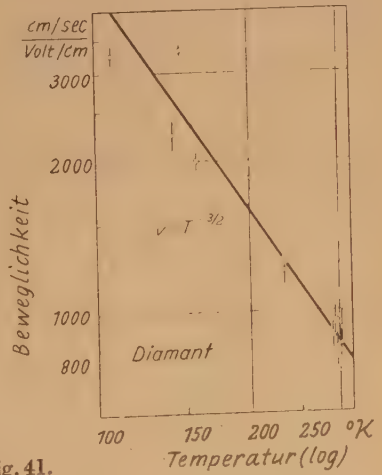


Fig. 41.

Eine quantitative Zusammenfassung dieser Ergebnisse enthält Tab. 19. Zum Vergleich ist auch die Verbindung SiC [43, 106] aufgeführt, die im gleichen Gitter kristallisiert. Mit fast allen ihren Eigenschaften steht sie, wie zu erwarten, zwischen Diamant und Si, nur die Beweglichkeit ist erheblich kleiner als bei beiden Komponenten: Das Gitter besteht aus 2 verschiedenen Bausteinen und darum ist die Elektronenstreuung stärker als bei beiden Elementen.

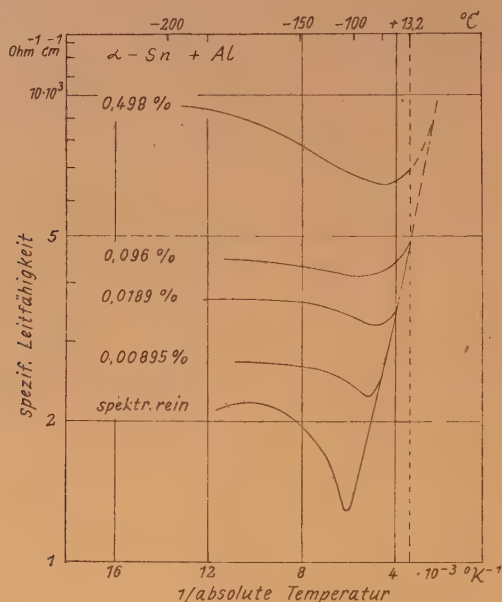


Fig. 42. Leitfähigkeit von α -Sn mit Al-Zusätzen [45].

Die Gitter von Ge und α -Sn sind ganz überwiegend homöopolar gebunden. Man gelangt von ihnen ausgehend zu sehr ähnlichen Gittern mit zunehmend heteropolarem Bindungsanteil, wenn man Verbindungen der Nebenelemente im periodischen System bildet. Alle Verbindungen dieser Reihen Ge—GaAs—ZnSe—CuBr und Sn—InSb—CdTe—AgJ kristallisieren im Zinkblendegitter, das im Fall gleicher Gitterbausteine mit dem Diamantgitter des Ge und α -Sn identisch wird. Innerhalb jeder Reihe ändert sich die Gitterkonstante praktisch nicht, aber der heteropolare Bindungsanteil nimmt von links nach rechts zu. Das zeigen zunächst die Schmelzpunkte (Tab. 20). Sie sind in der Mitte dieser isoelektronischen Reihen am höchsten, weil sich dort die homöopolaren und die heteropolaren Bindungskräfte verstärken. Diese „Resonanzverfestigung“ des Gitters wirkt sich auch auf die Beweglichkeiten aus. Unter sonst gleichen Bedingungen würde zwar die Beweglichkeit in einem Gitter aus zwei verschiedenen Bausteinen kleiner sein, aber die Verfestigung des Gitters setzt die Gitterstreuung der Elektronen zunächst so sehr herab, daß die Beweglichkeit beträchtlich zunimmt. InSb hat die größte bekannte Beweglichkeit überhaupt. Mit weiter zuneh-

Tabelle 19

Eigenleitung der Elemente in der 4. Gruppe des periodischen Systems bei 20° C

	Spezifische Leitfähigkeit	Träger- konzentration	Beweglich- keit		Aktivierungs- energie	$\frac{dE}{dT}$ eV/Grad
	κ	$n_+ = n_-$	v_+	v_-	E	
	Ohm ⁻¹ cm ⁻¹	cm ⁻³	cm/sec Volt/cm		eV	
Diamant . .	$< 10^{-20}$	$1,8 \cdot 10^{-25}$	> 200	900	5,2	$\sim 2 \cdot 10^{-4}$
Si	$1,3 \cdot 10^{-9}$	$5,5 \cdot 10^9$	250	1200	1,12	$\sim 4 \cdot 10^{-4}$
Ge	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{13}$	1700	3600	0,72	$\sim 3 \cdot 10^{-4}$
α -Sn *) . .	$5 \cdot 10^3$	$5,3 \cdot 10^{18}$	800	2500	0,8	?
Z. Vgl.: SiC	$< 10^{-12}$	$< 2,5 \cdot 10^6$	~ 20	~ 100	$> 1,57$?

*) Mit den angegebenen Werten für n und v wird $\kappa = ne(v_+ + v_-) = 2,8 \cdot 10^3$ Ohm⁻¹ cm⁻¹. Da die Werte für κ und E , somit also wohl auch der für n , als zuverlässig gelten dürfen, müssen die Beweglichkeiten tatsächlich rund doppelt so groß sein. Mit diesen Werten würden die Beweglichkeiten vom Diamant bis zum Sn monoton zunehmen, wie man von vornherein erwarten sollte. — Gemessen wurden die Beweglichkeiten im Sn durch die Widerstandsänderung im Magnetfeld, die auch beim Ge falsche Werte ergab, dort allerdings zu große.

Tabelle 20
Isoelektronische Reihen

	Gitter- konstante AE	Schmelz- punkt ° C	Beweg- lichkeit v_- cm/sec Volt/cm	Aktivierungs- energie eV
Ge	2,43	958	3600	0,72
GaAs	2,44	1240	> 4000	$> 0,85$
ZnSe	2,45	~ 1000	~ 100	> 2
CuBr	2,46	485	< 30	5
α -Sn	2,80	(232)	2500	0,1
InSb	2,80	523	41 000	0,53
CdTe	2,80	1045	300	1,9
AgJ	2,81	555	30	$> 2,85$

memdem polarem Bindungsanteil nimmt sie dann allerdings wegen der starken Gitterstreuung in Ionenkristallen sehr rasch auf kleine Werte ab. Schon im ZnSe und CdTe ist sie trotz der höheren Schmelzpunkte nur noch $\frac{1}{10}$ so groß wie bei den Elementen. Die bemerkenswert große Beweglichkeit der III-V-Verbindungen macht sie zu besonders interessanten Objekten der Halbleiterphysik. Außer WELKER und seinen Mitarbeitern, die die ersten Untersuchungen über diese Verbindungen veröffentlicht haben, beschäftigen sich inzwischen noch viele andere Stellen damit [72, 136, 180, 181], da man sich von der großen Beweglichkeit und der größeren Auswahl an Abtrennarbeiten unter den neun möglichen III-V-Verbindungen auch Vorteile für die technischen Anwendungen verspricht, die mit Ge und Si nicht zu erreichen sind.

Infolge der großen Beweglichkeit sind manche Effekte sehr viel größer als bei anderen Halbleitern. Beim Hall-Effekt werden die Äquipotentiallinien nicht um kleine Winkel sondern bis zu 70° verdreht, und man findet recht komplizierte Abhängigkeiten der Hall-Spannung von der Temperatur und der Störstellenkonzentration, weil die einfachen Näherungsansätze in § 5 f ungültig werden [182]. Die Widerstandsänderung im Magnetfeld, sonst nur ein kleiner und außer zu Meßzwecken wenig beachteter Effekt, läßt sich sinnfällig demonstrieren: Zwischen den Polen eines kleinen Dauermagneten mit einer Induktion von 10 000 Gauß erreicht sie bis zu 150 %. Ein Lämpchen, in dessen Stromkreis ein InSb-Stab eingeschaltet ist, erlischt, wenn man den Stab zwischen die Pole des Magneten bringt.

Der großen Elektronenbeweglichkeit steht eine rund 50mal so kleine Beweglichkeit der Defektelektronen im InSb gegenüber, während sie im Ge und Si nur 2- bzw. 5mal so klein ist. Hier zeigt sich ein vielleicht allgemeiner Einfluß der heteropolaren Bindung. Einfache theoretische Modellvorstellungen deuten auf zunehmende Unterschiede der Beweglichkeiten beim Übergang zur heteropolaren Bindung hin. Tatsächlich läßt sich in Alkalihalogenidkristallen eine lichtelektrische Elektronenbewegung leicht nachweisen, von den Defektelektronen ist dagegen nur bekannt, daß ihre Beweglichkeit sehr klein sein muß.

Im übrigen verhalten sich die III-V-Verbindungen normal. Die Aktivierungsenergien der Eigenleitung sind etwas größer als die der entsprechenden Elemente, denn die Werte nehmen in den isoelektronischen Reihen monoton zu. Für die Störleitung haben sie ähnlich kleine Werte wie für Si und Ge. Wie die Störleitung entsteht, ist noch nicht sicher bekannt, eine stöchiometrische Unschärfe der Verbindung scheint nicht die Ursache zu sein. Wahrscheinlich wird p-Leitung durch zweiwertige und n-Leitung durch sechswertige Zusätze verursacht. Allerdings ist es noch nicht gelungen, durch absichtlich eingebaute Zusätze die Leitfähigkeit willkürlich zu beeinflussen. Auch mit diesen Verbindungen sind bereits Detektoren und Transistoren hergestellt worden, so daß das Interesse der Industrielaboratorien durchaus verständlich ist.

§ 8. Zinkoxyd

Reines ZnO, bei Raumtemperatur ein guter Isolator, wird durch Zn-Überschuß zu einem n-Leiter. Das wird am überzeugendsten durch die Erhöhung der Leitfähigkeit infolge einer schwachen Reduktion des ZnO in

einer Wasserstoffatmosphäre bewiesen und quantitativ durch den Einfluß des Sauerstoffdruckes bei hohen Temperaturen, bei denen sich ein thermodynamisches Dissoziationsgleichgewicht einstellen kann: Die gemessene Abhängigkeit $\kappa \sim p^{-1/4}$ (Fig. 11) folgt zwangsläufig aus der Reaktionsgleichung (vgl. § 4c)



Zur Einstellung dieses Gleichgewichts ist eine Ionenwanderung im ZnO-Gitter notwendig. Darum „friert“ diese Reaktion bei tieferen Temperaturen ein. Ein dann noch vorhandener Zn-Überschuß wird durch den Sauerstoff der Umgebung nicht mehr angegriffen. Also liegt eine normale Störleitung vor, die als ein Dissoziationsgleichgewicht



beschrieben werden kann, das sich auch bei tiefen Temperaturen noch einstellt, weil dazu keine Ionenbewegung erforderlich ist.

Bei diesen tiefen Temperaturen hängt die Leitfähigkeit daher von der Konzentration des zufällig vorhandenen überschüssigen Zn, aber nicht vom Sauerstoffdruck ab. Mit wachsendem Zn-Überschuß wächst die Leitfähigkeit. Gleichzeitig nimmt, wie bei allen Halbleitern, die Abtrennarbeit der Elektronen von den Zn-Atomen ab (Fig. 14). Die Leitfähigkeit wächst in normaler Weise exponentiell mit wachsender Temperatur, jedoch nur so lange, wie der Bestand an überschüssigem Zn nicht durch Dissoziations- oder Oxydationsprozesse geändert wird. Bei Überschreiten dieser Temperatur erfolgen irreversible Änderungen der Leitfähigkeit in Richtung auf den durch $\kappa \sim p^{-1/4}$ bestimmten Gleichgewichtswert hin, d. h. solche, die durch bloße Abkühlung nicht wieder rückgängig gemacht werden. Unter gewissen Voraussetzungen kann man aus ihnen auf Einzelheiten des Oxydationsmechanismus schließen [160].

An Einkristallen kann man bei schneller Durchführung der Messung in das Erschöpfungsgebiet der Störleitung gelangen. Dort findet man auch beim ZnO eine Abnahme der Leitfähigkeit bei wachsender Temperatur infolge der abnehmenden Beweglichkeit (Fig. 43) [165].

Die Elektronenbeweglichkeit im ZnO ist nur aus Messungen des Hall-Effekts bekannt. Werte, die an zusammengesinterten Pulvern gewonnen wurden, bringt die Fig. 44. Werte von der gleichen Größenordnung wurden auch an dünnen Schichten erhalten. Eine endgültig befriedigende Diskussion dieser Kurven liegt noch nicht vor. Durchweg scheint die Elektronenstreuung an Störstellen zu überwiegen, jedenfalls kann man den Messungen in keinem Fall eindeutige Hinweise auf eine Gitterstreuung $\nu \sim T^{-3/2}$ entnehmen. Allerdings sind die aus dem Hall-Effekt gewonnenen Werte beim ZnO mit besonderer Vorsicht zu bewerten. Gerade bei einem n-Leiter mit einem stöchiometrischen Überschuß der metallischen Komponente sind schlecht leitende Oberflächenschichten zwischen besser leitenden Kristalliten kaum zu vermeiden, und diese Inhomogenitäten haben zur Folge, daß die wahren Beweglichkeiten größer sind als die aus dem Hall-Effekt bestimmten Produkte κR_H , wie bereits oben kurz erläutert wurde (§ 7). Diese Fehlerquelle ist durch Messungen mit hochfrequenten Wechselspannungen tatsächlich nachgewiesen worden [77]. Mit wachsender Frequenz nimmt der Wider-

stand ab, weil die schlecht leitenden Oberflächenschichten zwischen den einzelnen Kristalliten bei hohen Frequenzen kapazitiv überbrückt werden (Fig. 45).

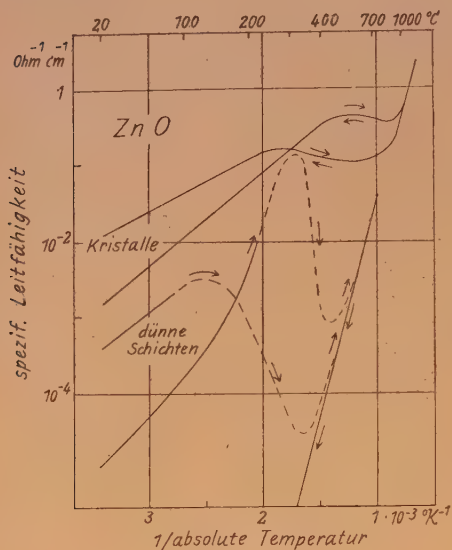


Fig. 43.

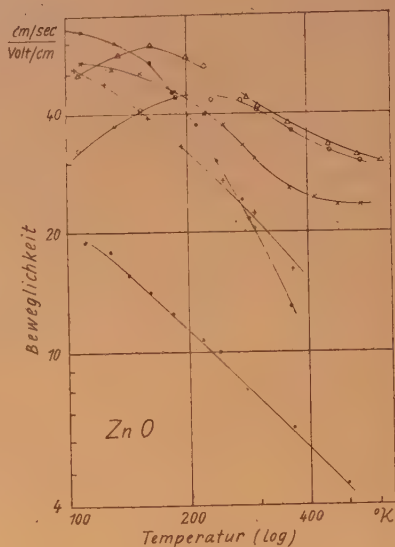
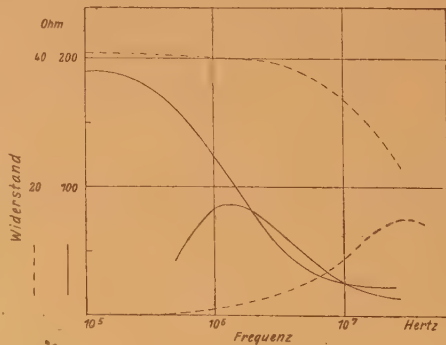


Fig. 44.

Fig. 43. Spezifische Leitfähigkeit von ZnO. Bei den Kristallen sind die Leitfähigkeitskurven reversibel, d. h. sie können bei zu- und abnehmender Temperatur gemessen werden. Bei den dünnen Schichten wird während der Messung das überschüssige Zn oxydiert. Nach Überschreiten einer bestimmten Temperatur erfolgen darum irreversible Leitfähigkeitsänderungen. Infolgedessen werden bei zunehmenden Temperaturen höhere Leitfähigkeiten gemessen, als nach Durchlaufen der Meßreihe bei abnehmenden.

Fig. 44. Elektronenbeweglichkeit im ZnO [77].

Fig. 45. Die Abnahme des Widerstandes bei hohen Frequenzen ist ein Nachweis für schlecht leitende Oberflächenschichten auf den einzelnen Kristalliten [77]. Dargestellt sind Messungen an zwei verschiedenen ZnO-Proben (ausgezogene bzw. gestrichelte Kurven). Die gemessenen Widerstände wurden jeweils in ihren OHMSchen und kapazitiven Anteil zerlegt. Die erstenen (obere Kurven) zeigen den genannten Abfall mit zunehmender Frequenz, während die kapazitiven gemäß den Gesetzen der Wechselstromkreise im gleichen Bereich ein Maximum durchlaufen.



Ein Zn-Überschuß im ZnO erzeugt also entsprechend den allgemeinen Regeln als Donator eine n-Leitung. Umgekehrt wirkt ein Sauerstoffüberschuß als Akzeptor. Seine Abtrennarbeit ist aber so groß, daß keine p-Leitung entsteht. Vielmehr läßt sich die Akzeptorwirkung nur indirekt nachweisen [66]. Stellt man ZnO-Schichten durch Kathodenzerstäubung von Zn in Luft her, so entsteht ZnO. Seine Leitfähigkeit ist außerordentlich klein, aber nicht wegen einer besonders einwandfreien stöchiometrischen Zusammensetzung. Beim Erhitzen im Vakuum nimmt nämlich die Leitfähigkeit irreversibel zu, und durch Unterbrechen des Erhitzens bei passenden Temperaturen kann man beliebige Werte der spezifischen Leitfähigkeit zwischen sehr kleinen Werten und etwa $100 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ willkürlich einstellen (Fig. 46). Die Deutung wird durch das Herstellungsverfahren der Schichten nahegelegt. Die durch Kathodenzerstäubung hergestellten Schichten enthalten besonders viele Störstellen, und zwar sowohl überschüssiges Zn wie auch überschüssigen Sauerstoff. Wegen der niedrigen Herstellungstemperatur können beide Störstellen gleichzeitig im Gitter existieren, ohne unter Bildung von ZnO zu rekombinieren. Der Sauerstoff bindet die vom Donator Zn abgespaltenen Elektronen und vernichtet dadurch die dem Zn-Überschuß entsprechende Leitfähigkeit. Beim Erhitzen wird der Sauerstoff allmählich ausgetrieben, die Leitfähigkeit steigt an und erreicht nach völligem Austreiben den hohen Wert, der dem allein zurückbleibenden Zn-Überschuß entspricht. Durch Tempern in Luft bei hinreichend hohen Temperaturen kann man auch diesen allmählich durch Oxydation beseitigen. Wieder-

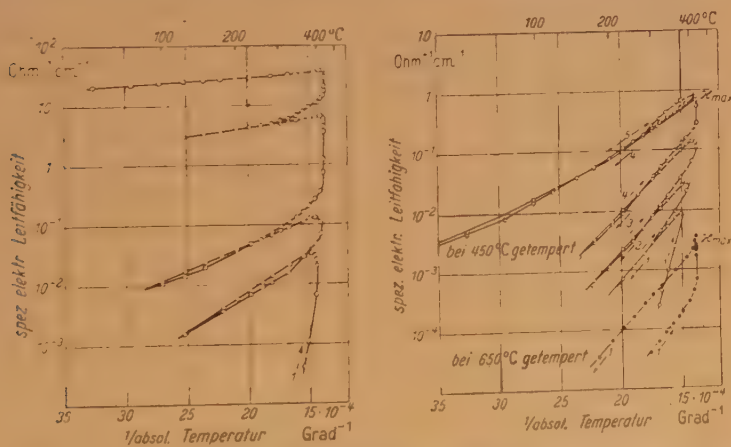


Fig. 46. Die in diesen Bildern aufgezeichneten Messungen wurden alle an derselben Schicht durchgeführt. Das linke Teilbild zeigt das Verhalten der ungetemperten Schicht, das rechte Teilbild das der bei 450°C und bei 650°C getemperten Schicht. Die höchste erreichte Leitfähigkeit x_{\max} sinkt mit stärkerer Temperung ab. Die Reihenfolge und die Temperaturrichtung der Messungen sind durch Nummerierung und durch Pfeile gekennzeichnet. Die Temperatur wurde mit einer Geschwindigkeit von etwa 3 Grad/ Sekunde geändert. Beim Vergleich der beiden Bilder ist darauf zu achten, daß die Ordinateinteilung verschoben ist [66].

holt man danach die Erhitzungsversuche im Vakuum, so zeigt sich wieder das gleiche Bild, jedoch erreicht man jetzt nicht mehr die gleichen hohen Endwerte der Leitfähigkeit wie beim erstenmal. Vielmehr hängen sie jetzt davon ab, wieviel überschüssiges Zn beim Tempern im ZnO zurückgeblieben war. — Der steile Anstieg der Leitfähigkeitskurve beim ersten Erhitzen im Vakuum (Pfeil 1 in Fig. 46) bedeutet also wieder einmal nicht die Aktivierungsenergie der Störleitung, sondern ist ein Maß für die aufzuwendende Energie, um den Sauerstoff aus dem Gitter auszutreiben. Es mag dahingestellt bleiben, ob man sie als Aktivierungsenergie für seine Diffusion im Gitter oder als Adsorptionsenergie für seine Bindung an den Kristalloberflächen zu deuten hat.

Durch den Einbau von Fremdionen abweichender Wertigkeit in das ZnO-Gitter kann man die Leitfähigkeit in weiten Bereichen verändern [81]. In Übereinstimmung mit den in § 4d am TiO_2 genauer besprochenen Regeln wird sie durch den Zusatz dreiwertiger Ionen vergrößert, durch den Zusatz einwertiger herabgesetzt, da ZnO ohne Fremdionen ein n-Leiter ist. Trotz der Änderung der Elektronenkonzentration durch die Zusätze bleibt aber das Dissoziationsgleichgewicht $\text{ZnO}^\times \rightleftharpoons \text{Zn}^+\text{O}^- + e^-$ ungeändert. Mit der Elektronenkonzentration ändert sich nämlich auch die Zn^+O^- -Konzentration, und zwar gegenläufig. Bei zunehmender Elektronenkonzentration, z. B. bei Zusatz von 3-wertigem Cr, wird ein Teil der zusätzlichen Elektronen mit den vorhandenen Zn^+O^- -Ionen unter Bildung von neutralem ZnO rekombinieren. Und umgekehrt wird bei abnehmender Elektronenkonzentration, etwa bei einem Zusatz von 1-wertigem Li, durch Dissoziation eines Teils der neutralen ZnO-Atome die Zn^+O^- -Konzentration vergrößert. Die Elektrizitätsleitung von ZnO mit Fremdionen wird also letzten Endes durch dasselbe Dissoziationsgleichgewicht geregelt wie in ZnO, das nur überschüssiges Zn enthält. Eine experimentelle Stütze dafür ist die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit, die bei allen Leitfähigkeitsänderungen durch Fremdionen abweichender Wertigkeit unverändert bleibt (Fig. 47)⁴⁰. Die Abhängigkeit $\kappa \sim p^{-1/4}$ vom Sauerstoffdruck bei hohen Temperaturen muß sich dagegen ändern, weil an die Stelle der einfachen Neutralitätsbedingung $[\text{Zn}^+\text{O}^-] = [e^-]$ die komplizierteren

$$\begin{aligned} & [\text{Cr}^{3+} \bullet (\text{Zn}^{++}) \cdot] + [\text{Zn}^+\text{O}^-] = [e^-], \\ \text{bzw.} \quad & [\text{Zn}^+\text{O}^-] = [e^-] + [\text{Li} \bullet (\text{Zn}^{++})'] \end{aligned}$$

treten. Man findet in beiden Fällen eine Abnahme der Druckabhängigkeit infolge der Zusätze (Fig. 49). Im einzelnen ist sie aber noch nicht gedeutet worden. Das gleiche gilt für die Kurvenverläufe in Fig. 48. Es kann bis jetzt weder erklärt werden, warum erhebliche individuelle Unterschiede zwischen den Wirkungen z. B. des Al_2O_3 und des Cr_2O_3 bestehen, noch warum bei sehr großer Konzentration der Zusätze der Einfluß auf die Leitfähigkeit wieder abnimmt. Das Minimum in der Li_2O -Kurve erinnert sehr an ähnliche

⁴⁰ Überraschenderweise fehlt hier sogar die übliche Abnahme der Abtrennarbeit mit wachsender Leitfähigkeit. In anderen Fällen von Leitfähigkeitsänderungen durch Fremdionen wird sie allerdings gefunden (vgl. z. B. Fig. 8 und 13).

Kurvenverläufe, die von einem Wechsel der Leitungsart begleitet sind (vgl. Fig. 9/10). Es wäre interessant, zu erfahren, ob vielleicht ein großer Li_2O -Zusatz auch im ZnO eine p-Leitung erzwingen kann.

Durch den Einbau dreiwertiger Fremdionen im ZnO wird einerseits die Konzentration freier Elektronen vergrößert und andererseits die Konzentration der Zn^{+} -Ionen auf Zwischengitterplätzen verkleinert, bzw. umgekehrt beim Einbau einwertiger Fremd-

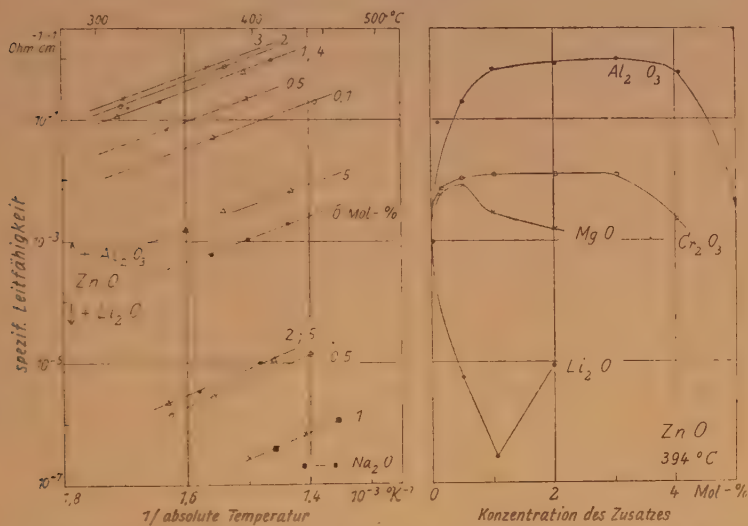
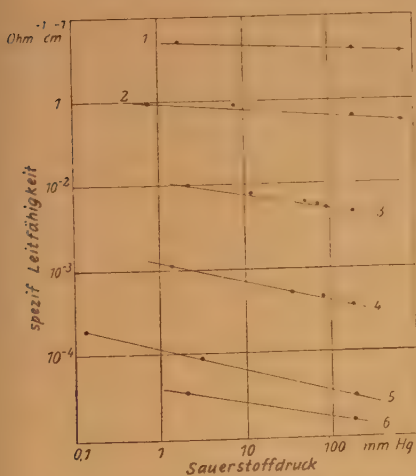


Fig. 47/48. Leitfähigkeit von ZnO mit Zusätzen in Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration der Zusätze [81].



	Zusatz	Konzentration (mol-%)	T °C	m $\kappa \sim p^{-1/m}$
1	Ga_2O_3	1,0	800	12
2	Al_2O_3	1,0	800	10
3	Cr_2O_3	0,5	665	5,6
4	ZnO , rein	—	665	4,0
5	Li_2O	0,4	800	4,4
6	Li_2O	1,0	800	5,8

Fig. 49. Leitfähigkeit von ZnO mit Zusätzen im Gleichgewicht mit einer Sauerstoffatmosphäre [79].

ionen. Diese Änderungen der Zn^+ -Konzentration wirken sich auf einen scheinbar völlig andersartigen Vorgang aus, nämlich auf die Oxydationsgeschwindigkeit von Zn-Legierungen. Das Wachsen einer Oxydschicht auf Zn erfordert eine Wanderung von Zn oder O durch die Oxydschicht, sobald sich eine zusammenhängende Deckschicht gebildet hat. Wenn die Diffusion der Reaktionspartner durch die Deckschicht der langsamste, also der geschwindigkeitsbestimmende Teilprozeß der Reaktion ist, wird der Stoffumsatz durch eine einfache Diffusionsgleichung beschrieben. Wenn nach einem Anfangsstadium die Reaktion langsam geworden ist, kann man ferner in guter Näherung ein lineares Konzentrationsgefälle des diffundierenden Partners in der Oxydschicht und eine beliebig kleine Konzentration an der Phasengrenzfläche annehmen, an der die Reaktion erfolgt. Unter diesen Voraussetzungen gilt für das Wachstum der Oxydschicht das TAMMANN'sche Anlaufgesetz

$$dn/dt = D F N_v / x.$$

(dn/dt = Teilchenstrom der diffundierenden Komponente,
 N_v = deren Konzentration an der zweiten Phasengrenze,
 F = Fläche der Oxydschicht,
 x = ihre Dicke zur Zeit t .)

Da $dn/dt \sim dx/dt$ und x proportional der insgesamt umgesetzten Masse m ist, folgt $x^2 \sim t$ und $m^2/Ft = k$. k sollte bei Zutreffen der obigen Voraussetzungen konstant sein und heißt Anlaufkonstante. Ältere Untersuchungen von WAGNER und GRÜNEWALD [174] an reinem Zn haben ergeben, daß k bei fester Temperatur tatsächlich konstant ist und zudem nicht vom Sauerstoffdruck abhängt. Für ZnO sind demnach die Voraussetzungen erfüllt, und außerdem erweist sich hiermit das Zn als die diffundierende Komponente. Auf Grund zahlreicher Erfahrungen in anderen Systemen wurde angenommen, daß nicht neutrales Zn, sondern Zn^+ -Ionen und freie Elektronen gemeinsam durch das Gitter diffundieren. Diese Annahme, die ohne weiteres plausibel ist, weil der Radius der Ionen kleiner als der der neutralen Atome ist, ist jetzt an Zn-Legierungen bestätigt worden [70]. Da bei der gemeinsamen Diffusion von Elektronen und Ionen die langsameren Ionen die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen, muß die Oxydation durch eine Begünstigung der Ionendiffusion gefördert und durch eine weitere Behinderung verlangsamt werden. Der erste Fall liegt bei einwertigen Legierungszusätzen zum Zn vor, wodurch die Konzentration der wandernden Zn^+ -Ionen auf Zwischengitterplätzen erhöht wird, der zweite bei dreiwertigen Zusätzen. Tab. 21 enthält die experimentellen Ergebnisse, durch die diese Überlegungen bestätigt werden. Auch das sich scheinbar nicht einordnende Tl ist wegen seiner zwei Wertigkeitsstufen kein Gegenbeispiel: Bei kleinen Konzentrationen werden einwertige, bei hohen dreiwertige Tl-Ionen in das ZnO eingebaut. — Bei p-leitenden Oxyden wird umgekehrt die Oxydationsgeschwindigkeit durch niederwertige Zusätze herabgesetzt, z. B. die von Ni durch Li-Zusätze. So kann die Korrosionsbeständigkeit eines Metalls durch spurenweise Legierungszusätze um Größenordnungen geändert werden, eine Erkenntnis, die sich zwangsläufig aus den Leitungsvorgängen ergibt, und die zweifellos für die Metallkunde weitreichende Folgen haben wird.

Störstellen im Gitter verändern auch die optische Absorption des ZnO [144]. Das zeigt Fig. 50 für ZnO mit Zn-Überschuß, der durch Tempern von Einkristallen im Zn-Dampf erzeugt würde. Man kann aus der Absorption die Konzentration der Störstellen berechnen und mit der Konzentration der Elektronen vergleichen, die aus der spezifischen Leitfähigkeit und der

Beweglichkeit bekannt ist. Beide stimmen recht befriedigend überein, wie man der Tab. 22 entnimmt, die auch weitere quantitative Angabe zu diesen Versuchen enthält. Allerdings muß man deswegen nicht die Leitungselektronen als die Absorptionszentren ansprechen, es sind vielmehr die positiv geladen zurückgebliebenen Donatoren, also Zn^+ -Ionen, die in gleicher Konzentration vorhanden sind, damit der Kristall als Ganzes elektrisch neutral ist.

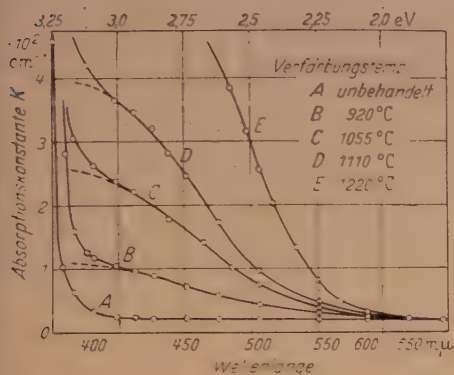


Fig. 50. Optisches Absorptionsspektrum von ZnO-Kristallen, die bei verschiedenen Temperaturen in gesättigtem Zn-Dampf erhitzt worden waren [144].

Die Lage des Absorptionsmaximums der Zn^+ -Ionen bei 3,2 eV läßt sich genau nach Gl. (16) berechnen. Das Zn^+ -Ion ist aber keine neutrale wasserstoffähnliche Störstelle, sondern es ist einfach positiv geladen und entspricht deswegen dem He^+ -Ion. Darum sind die 13,5 eV in Gl. (16) durch die 4mal größere Ioni-

Tabelle 21
Anlaufkonstanten von Zinklegierungen bei 390° C in Luft

Zusammensetzung der Probe			Anlaufkonstante ($\text{g}^2/\text{cm}^2 \cdot \text{Stde}$)
Zink			$0,8 \cdot 10^{-9}$
Zink—Aluminium	0,1 Atom-%	Al	$< 10^{-11}$
	1,0 „	Al	$< 10^{-11}$
Zink—Lithium	0,4 „	Li	$2,0 \cdot 10^{-7}$
Zink—Thallium	0,1 „	Tl	$2,0 \cdot 10^{-9}$
	0,5 „	Tl	$2,0 \cdot 10^{-10}$
	1,0 „	Tl	$1,3 \cdot 10^{-10}$

Tabelle 22

Optische und elektrische Eigenschaften von ZnO-Schichten. (Konzentration der ZnO-Moleküle im Kristall $N_v = 4,05 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, Elektronenbeweglichkeit $v_- = 30 \text{ cm}^2/\text{Vsec.}$)

Schicht erhitzt in Zn-Dampf bei	920	1055	1110	1220 °C
Spezif. Leitfähigkeit bei 20° C	3	6	9	$16 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Maximale Absorptionskonstante	90	240	390	cm^{-1}
Konzentration der Absorptionszentren im Kristall	6,6	17	28	$68 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
Konzentration der Leitungselektronen	6,3	13	19	$33 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

sierungsenergie von 54 eV des He^+ -Ions zu ersetzen. Daraus erhält man mit $m = m^*$ und $n = \sqrt{\epsilon} = 2,01$ genau den gemessenen Wert 3,2 eV. Nach dieser Deutung ist die Absorption allerdings einer Ionisierung des Zn^+ -Ions zuzuordnen, während eine einfache Anregung anscheinend nicht möglich ist. Aber das zeigen auch die lichtelektrischen Beobachtungen: Lichteinstrahlung im Bereich dieser Störstellenabsorption erzeugt lichtelektrische Leitung, also freie Elektronen.

ZnO gehört nämlich zu den zahlreichen Halbleitern, deren Leitfähigkeit bei Belichtung zunimmt. Der Mechanismus der lichtelektrischen Prozesse ist an dünnen aufgedampften ZnO -Schichten untersucht worden, die für diesen Zweck manche Vorteile aufweisen. Zweifellos sind Einkristalle das ideale Versuchsmaterial, wenn man die Zusammenhänge zwischen optischen und elektrischen Eigenschaften untersuchen will. Diese können aber nur in den seltensten Fällen einerseits mit genügender Reinheit und andererseits auch mit definierten Zusätzen in gewünschten Konzentrationen hergestellt werden. Sehr viele Messungen an Halbleitern sind notgedrungen an polikristallinem Material ausgeführt worden, das man bei der Erstarrung von Schmelzen, beim Zusammensintern von Pulvern, beim Oxydieren von Metallfolien und ähnlichen Vorgängen erhält. Abgesehen davon, daß die Homogenität solchen Materials zweifelhaft sein kann, bedeutet das für die Messungen der elektrischen Dunkelleitfähigkeit meist keine besondere Komplikation. Die Messung der lichtelektrischen Leitfähigkeit wird dagegen erschwert, weil die Eindringtiefe des Lichtes bei polikristallinem Material wegen der zahlreichen Streuungen und Streureflexionen nur sehr gering ist. Infolgedessen bleiben die Änderungen der Leitfähigkeit durch das Licht auf dünne Oberflächenschichten beschränkt. Sie werden darum oft durch den im ganzen Querschnitt fließenden Dunkelstrom verdeckt. Dieser Nachteil fehlt bei dünnen Schichten, deren Dicke zweckmäßig etwa gleich der mittleren Eindringtiefe des Lichtes gemacht wird, wenn nicht klein dagegen, um eine inhomogene Verteilung der Anregung in der Schicht zu vermeiden. Daneben bieten dünne Schichten den Vorteil, daß man ihre Zusammensetzung (speziell die Stöchiometrie) leicht von außen her verändern kann.

Die Dunkelleitfähigkeit von ZnO -Schichten mit Zn -Überschuß zeigt in ihrer Abhängigkeit von den verschiedenen willkürlich veränderlichen Parametern das gleiche Bild wie die von polikristallinem Material größerer Dicke. Infolgedessen können die dort gewonnenen Vorstellungen über den Leitungsmechanismus auch auf dünne Schichten übertragen werden: von stöchiometrisch überschüssigen Zn -Atomen wird durch thermische Anregung ein Elektron abgespalten. Besonders einfache Verhältnisse für die lichtelektrischen Ströme bekommt man, wenn man das überschüssige Zn durch Bestrahlung isolierender ZnO -Schichten mit Elektronen (≈ 10 kV) erzeugt [125]. Durch eine Änderung der Bestrahlungsdauer oder -zeit kann man einen beliebigen Wert der Dunkelleitfähigkeit einstellen. Bei Einstrahlung von Licht einer Wellenlänge um $400 \text{ m}\mu$ erhält man lichtelektrische Ströme, die natürlich von der Bestrahlungsstärke B , aber auch von der Dunkelleitfähigkeit abhängen, und zwar gilt über viele Zehnerpotenzen von i_a und B (Fig. 51 und 52):

$$i_L^3 = \alpha i_d^2 B. \quad (24)$$

(α = ein Proportionalitätsfaktor,
 i_L = zusätzlicher Strom während der Belichtung,
 i_d = Dunkelstrom,
 B = Bestrahlungsstärke.)

Besonders hingewiesen sei auf die Abhängigkeit des lichtelektrischen Stroms von der Bestrahlungsstärke: $i_L \sim B^{1/3}$. Es gilt also weder eine einfache Proportionalität zwischen beiden Größen, noch eine Abhängigkeit $i_L \sim B^{1/2}$, die in älteren theoretischen Arbeiten oft als notwendig hingestellt worden ist.

Ähnlich einfache Potenzgesetze findet man für die Stromänderungen di/dt unmittelbar nach dem Ein- und Ausschalten der Belichtung, nämlich

$$\begin{aligned} (di/dt)_1 &= \beta i_d B, \\ (di/dt)_2 &= \gamma i_L^2. \end{aligned} \quad (25)$$

Nach der erfolgreichen Deutung ähnlicher Potenzgesetze, die die Abhängigkeit der Störstelleneigenleitung vom Sauerstoffdruck beschreiben, mit den Methoden der Reaktionskinetik liegt es nahe, zur Erklärung dieser Abhängigkeiten analoge Ansätze

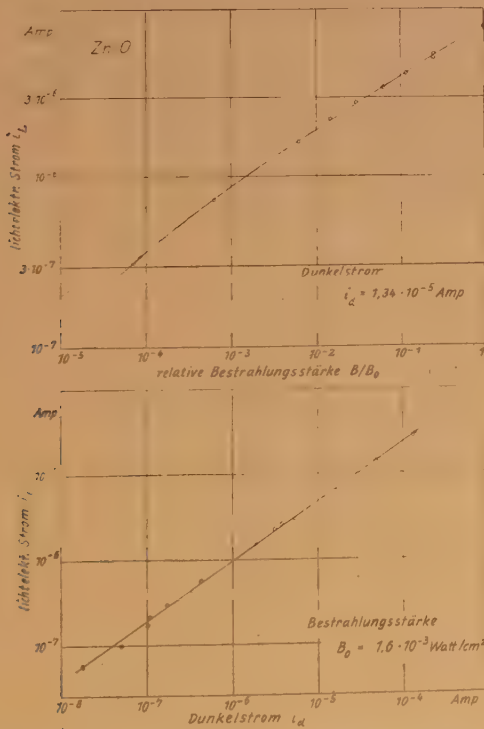
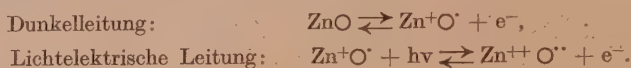


Fig. 51/52. Abhängigkeit der lichtelektrischen Ströme in ZnO von der Bestrahlungsstärke und der Dunkelleitfähigkeit [125].

zu versuchen. Vollauf befriedigende Ergebnisse erhält man durch die gleiche Annahme, die sich bei der Deutung der Störstellenabsorption von Zn-Überschuß im ZnO-Gitter bereits bewährt hat: Der lichtelektrische Prozeß besteht in einer Abspaltung eines Elektrons von Zn^+ -Ionen, die infolge thermischer Abspaltung des ersten Elektrons aus den stöchiometrisch überschüssigen Zn-Atomen entstanden sind. Im ganzen sind also zwei Reaktionen zu berücksichtigen, die gleichzeitig ablaufen und sich gegenseitig beeinflussen:



Zu diesen Reaktionen gehören die Gleichgewichtsbedingungen

$$\begin{aligned} k_1 [\text{ZnO}] &= k_2 [\text{Zn}^+\text{O}^\cdot] [\text{e}^-], \\ k_3 \text{B} [\text{Zn}^+\text{O}^\cdot] &= k_4 [\text{Zn}^{++}\text{O}^{\cdot\cdot}] [\text{e}^-]. \end{aligned} \quad (26)$$

Die erste ist identisch mit dem Massenwirkungsgesetz. Die zweite hat zwar äußerlich fast die gleiche Form, sie unterscheidet sich aber wesentlich von der ersten durch den Faktor B als Folge der optischen Anregung der Zn^+ -Ionen. Die Anzahl der je Zeiteinheit von Zn^+ -Ionen abgespaltenen Elektronen ist proportional (im Grenzfall gleich) der Anzahl der von Zn^+ -Ionen absorbierten Lichtquanten, und diese offenbar proportional der Konzentration der absorbierenden Zn^+ -Ionen und der Bestrahlungsstärke B. So entsteht die linke Seite in Gl. (26). Die rechte drückt die Geschwindigkeit der bimolekularen Gegenreaktion aus, die dem Produkt der Konzentrationen der Reaktionspartner proportional ist. Zur Berechnung der 4 unbekannten Konzentrationen sind zwei weitere Gleichungen erforderlich. Man erhält sie aus der Neutralitätsbedingung

$$[\text{e}^-] = [\text{Zn}^+\text{O}^\cdot] + 2 [\text{Zn}^{++}\text{O}^{\cdot\cdot}]$$

und aus der Konstanz des Zn auf Zwischengitterplätzen:

$$[\text{ZnO}] + [\text{Zn}^+\text{O}^\cdot] + [\text{Zn}^{++}\text{O}^{\cdot\cdot}] = \text{const.}$$

Dieses Gleichungssystem läßt sich leicht lösen und ergibt:

$$[\text{e}_\text{L}]^3 = \text{const} \cdot [\text{e}_\text{d}]^2 \cdot \text{B}, \quad (27)$$

wenn zwei Voraussetzungen erfüllt sind, nämlich: $[\text{e}_\text{d}] \ll [\text{e}_\text{L}] \ll [\text{ZnO}]$. D. h. auch bei der lichtelektrischen Leitung darf der Vorrat an Zn noch nicht merklich erschöpft werden, jedoch sollen die lichtelektrischen Ströme groß gegen die Dunkelströme sein. Durch Messungen des Hall-Effekts konnte gezeigt werden, daß die Elektronenbeweglichkeit im ZnO bei der Dunkelleitung und der lichtelektrischen Leitung übereinstimmen [96]. Darum sind die Ströme den Elektronenkonzentrationen proportional, und somit ist die Gl. (27) eine Begründung für die gemessenen Zusammenhänge in Gl. (24).

Zur Herleitung entsprechender Beziehungen für die Zeitgesetze, speziell für $(\text{di}/\text{dt})_1$ und $(\text{di}/\text{dt})_2$ hat man statt von den Gleichgewichtsbedingungen von den Geschwindigkeiten der Teilreaktionen auszugehen. So wird z. B.

$$d[\text{e}^-]/\text{dt} = k_1 [\text{ZnO}] - k_2 [\text{e}^-] \cdot [\text{Zn}^+\text{O}^\cdot] + k_3 \text{B} [\text{Zn}^+\text{O}^\cdot] - k_4 [\text{e}^-] [\text{Zn}^{++}\text{O}^{\cdot\cdot}]$$

und entsprechend für die anderen Konzentrationen. Durch Integration dieses Systems von Differentialgleichungen kann man den gesamten zeitlichen Verlauf der lichtelek-

trischen Ströme in Übereinstimmung mit den Messungen berechnen. Für $(d[e] / dt)_1$ erhält man unmittelbar, weil das thermische Dissoziationsgleichgewicht $\text{ZnO} \rightleftharpoons \text{Zn}^{++}\text{O}^- + e^-$ zu Beginn der Belichtung noch nicht gestört ist und außerdem die Gegenreaktion $\text{Zn}^{++}\text{O}^- + e^- \rightarrow \text{Zn}^{++}\text{O}$ noch fehlt,

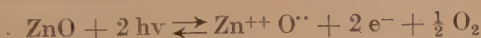
$$(d[e] / dt)_1 = k_3 B [ea].$$

Wegen $i \sim [e]$ erklärt diese Gleichung die gemessene Abhängigkeit in Gl. (25).

Außer diesem lichtelektrischen Prozeß kann an isolierenden ZnO-Schichten ein anderer beobachtet werden, der sich als photochemische Zersetzung des ZnO deuten läßt. Man findet eine Abhängigkeit der stationären lichtelektrischen Ströme vom Sauerstoffdruck p der Umgebung, nämlich

$$i \sim B^{2/3} \cdot p^{-1/6},$$

die durch die Bruttoreaktion



in ähnlicher Weise erklärt werden kann, wie es für die Störstelleneigenleitung in § 4 an verschiedenen Beispielen erläutert wurde [161].

Die Elektronenbestrahlung, die durch Zersetzung des ZnO-Gitters die Dunkelleitung erzeugt, erregt gleichzeitig auch den zuerst beschriebenen lichtelektrischen Prozeß. Trennen lassen sich beide Wirkungen durch ihre Zeitabhängigkeit. Bei der ersten ändert sich die Leitfähigkeit um mehrere Größenordnungen langsamer als bei der lichtelektrischen. So kann man auch bei den durch die Elektronen ausgelösten lichtelektrischen Prozessen die Abhängigkeit vom Dunkelstrom und der Bestrahlungsstärke untersuchen. Dabei ergeben sich genau die gleichen Zusammenhänge, sogar die selben Werte für die Konstanten k_1, \dots, k_4 [84].

Das ist zunächst überraschend, denn das Licht wird direkt von den Störstellen absorbiert, die durch Ionisierung ein freies Elektron abgeben. Die eingestrahnten Elektronen verteilen ihre Energie dagegen gleichmäßig an das ganze Gitter, ohne die Zn^{++} -Ionen zu bevorzugen. Um zu verstehen, warum die Ergebnisse trotzdem gleich sind, muß man den Mechanismus der Energieverteilung genauer betrachten. Zunächst erzeugt ein eingeschossenes Elektron durch Elektronenabspaltung von den Gitterbausteinen Sekundärelektronen. Erst nach vielen Schritten, wenn sich die sekundären und die folgenden Elektronen mit ihren Gitterbausteinen wieder vereinigt haben, ist die eingestrahlte Energie als Wärme gleichmäßig an das ganze Gitter verteilt. Die von außen erzwungene Elektronenabspaltung von den Gitterbausteinen unterscheidet sich nun, abgesehen vom Anregungsmechanismus, nicht von der thermischen Abspaltung, die die Eigenleitung hervorruft. D. h. gleichzeitig mit den sekundären Elektronen entstehen Defektelektronen. Wenn diese von Zn^{++} -Ionen eingefangen werden, bilden sie damit Zn^{++} -Ionen, und so wird im Endeffekt die gleiche Wirkung erzielt wie bei der direkten Ionisierung der Zn^{++} -Ionen durch Licht. Wenn nur die Wahrscheinlichkeit für die Anlagerung eines Defektelektrons an ein Zn^{++} -Ion genügend groß ist, wenn also genügend viele vorhanden sind, kann praktisch die ganze

Energie des Elektronenstrahls zur Ionisierung von Zn^+ -Ionen ausgenutzt werden. — In gleicher Weise kann man verstehen, warum man wiederum die gleichen Ergebnisse bei Einstrahlung von Licht erhält [126, 179], das nicht von den Zn^+ -Ionen, sondern vom ZnO -Gitter selbst absorbiert wird. In beiden Fällen sind Defektelektronen die Energieträger. Und damit ist schließlich auch für ZnO eine p-Leitung, wenn auch nur von sehr kurzer Lebensdauer, erschlossen worden, die als Dunkelleitung noch durch keinerlei Zusätze zum ZnO erzwungen werden konnte.

Warum aber ist nun ZnO nur für n-Leitung, warum Ge und Si sowohl für n- wie p-Leitung, und warum Ni schließlich nur für p-Leitung prädestiniert? Diese Frage ist wie noch manche andere aus der Halbleiterphysik bis jetzt unbeantwortet geblieben. Doch weitere Arbeiten werden hoffentlich auch diese Frage beantworten.

Darmstadt, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

Zusammenfassende Literatur

1. BUSCH, G.: Zs. f. angew. Mathematik und Physik, **1**, 3, 81 (1950). (Elektronenleitung in Nichtmetallen.)
2. Forschungen und Fortschritte, **26**, (1951), 3. Sonderheft. (Berichte von den Festkörpertagungen in Göttingen und Berlin 1949.)
3. GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, Nr. 10: Selen; Teil A, Liefg. 2 (1950), Liefg. 3 (1953). (Die elektrischen Eigenschaften.)
4. GUDDEN, B.: Ergebnisse der exakten Naturw., **13**, 223 (1933). (Halbleiter.)
5. HAUFFE, K.: Ergebnisse der exakten Naturw., **25**, 193 (1951). (Fehlordnungerscheinungen und Leitungsvorgänge in ionen- und elektronenleitenden festen Stoffen.)
6. HENISCH, H. K.: Metal Rectifiers. Oxford: Clarendon Press 1949.
7. HENISCH, H. K. u. a.: Semiconducting Materials. London: Butterworths Scientific Publications 1951 (Berichte von der Halbleitertagung in Reading).
8. JUSTI, E.: Leitfähigkeit und Leitungsmechanismus fester Stoffe. Göttingen: Vandenhoeck und Ruprecht 1948.
9. KÖNIGSBERGER, J.: Hdbch. d. Elektrizität und des Magnetismus, Bd. **3**, 661 (1923). (Variable Leiter.)
10. MADELUNG, O.: Ergebn. d. exakten Naturw., **27**, 56 (1953). (Leitungsmechanismus in homöopolaren Halbleitern.)
11. MEYER, W.: Zs. Elektrochemie, **50**, 274 (1944). (Elektronenleitung in festen chemischen Verbindungen.)
12. MOSS, T. S.: Photoconductivity in the Elements. London: Butterworth's Scientific Publications 1952.
13. POHL, R. W.: Phys. Zs., **39**, 36 (1938). (Elektronenleitung und photochemische Vorgänge in Alkalihalogenidkristallen.)
14. ROST, R.: Kristalloden-Technik. Berlin: W. Ernst und Sohn 1954.
15. SALOW, H.: Zs. angew. Physik, **3**, 231 (1951); Fernmelde-Ing. **7**, Heft 10 (1953). (Die Ge-Triode, zus. Berichte.)

16. SCHOTTKY, W. u. a.: Referate von der Halbleiter-Diskussionstagung in Innsbruck 1953. (Im Druck.)
17. SEITZ, F.: Modern Theory of Solids. New York: Mc Graw Hill, 1940.
18. SEITZ, F.: J. Appl. Phys., **16**, 553 (1945); } (Halbleiter, zusammenfass.
MAURER, R. J.: J. Appl. Phys., **16**, 563 (1945); } Bericht.)
- 18a. SHEA, R. F.: Principles of transistor circuits. New York: Wiley a. Sons, 1953.
19. SHOCKLEY, W.: Electrons and Holes in Semiconductors. New York: von Nostrand Co. 1950.
20. STÖCKMANN, F.: Naturw., **37**, 85, 105, 523 (1950); **38**, 151 (1951). (Halbleiter.)
21. STRUTT, M. Z. O.: Transistoren. Zürich: Hirzel-Verlag 1954.
22. TORREY, H. C. & WHITMER, C. A.: Crystal Rectifiers. New York: Mac Graw-Hill, 1948.
23. WRIGHT, D. A.: Semiconductors. John Wiley a. Sons, New York 1951.
24. Zs. f. physik. Chemie, Bd. **198** (1951). (Schottky-Festband.)

Einzelarbeiten

25. AUWERS, V. O.: Phys. Blätter, **4**, 423 (1948). (Periodisches System nach Quantenzahlen.)
26. BAEDERER, K.: Phys. Zs. **9**, 431 (1908); **13**, 1080 (1912); Ann. Phys. (4) **29**, 566 (1909). (CuJ.)
27. BALTENSPERGER, W.: Phys. Rev., **83**, 1055 (1951). (Wellenmechanische Berechnung von P. Störstellen in Si.)
28. BARDEEN, J.: Phys. Rev. **75**, 1777 (1949). (Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit von Te.)
29. BARDEEN, J. & BRATTAIN, W. H.: Phys. Rev., **74**, 230 (1948); **75**, 1208 (1949) (Transistor).
30. BARDEEN, J. & SHOCKLEY, W.: Phys. Rev., **80**, 72 (1950). (Elektronenbeweglichkeit in nichtpolaren Kristallen.)
31. BAUMBACH, H. H. V. & WAGNER, C.: Zs. Phys. Chemie, (B) **22**, 199 (1933) (ZnO).
32. BAYER-HELMS, F. & PICK, H.: Zs. Phys., **134**, 582 (1953). (Ein mechanisches Analogon zum Detektelektron.)
33. BECKER, M. & FAN, H. Y.: Phys. Rev., **76**, 1530, 1531 (1949); Semicond. Materials (Zitat 7), S. 132. (Ultrarotdurchlässigkeit von Ge und Se.)
34. BIDWELL, C. C.: Phys. Rev., **19**, 447 (1922). (Leitfähigkeit von Ge.)
35. BOER, J. H. DE & VERWEY, E. J. W.: Proc. phys. Soc., **49**, (extra part) 59 (1937). (Oxyde mit teilweise gefüllten d-Schalen der Kationen.)
36. BOLTAKS, B. J.: Ber. d. russ. Akadem. d. Wiss., **64**, 653 (1949) (Mg₂Sn.)
37. BOTTOM, V. E.: Science, **115**, 570 (1952). (Hall-Effekt von Te.)
38. BRAGG, L. & NYE, J. F.: Proc. Roy. Soc. (London) A **190**, 473 (1947);
BRAGG, L.: Physica, **15**, 83 (1949). (Seifenblasenmodell zur Demonstration von Störungen des Kristallbaus.)
39. BRIDGMAN, P. W.: J. Am. Chem. Soc., **36**, 1344 (1914). (Schwarzer Phosphor.)
40. BRIGGS, H. B. & FLETCHER, B. C.: Phys. Rev., **87**, 1130 (1952). (Absorptionsspektrum von p-Ge.)
41. BRUNKE, F.: Innsbrucker Tagung (Zitat 16). (Herstellung und Aufbau von Sperrschicht-Gleichrichtern.)

42. BROWN, S. & BARNETT, S. J.: Phys. Rev., **87**, 601 (1952). (BARNETT-Effekt in p-Leitern.)
43. BUSCH, G. & Mitarbeiter: Helvetia Phys. Acta, **19**, 167, 463 (1946); **20**, 461 (1947) (SiC).
44. BUSCH, G. & MOOSER, E.: Zs. phys. Chem., **198**, 23 (1951). (Magnet. Suszeptibilität von α -Sn.)
45. BUSCH, G., WIELAND, J. & ZOLLER, H.: Helv. phys. Acta, **23**, 528 (1950); Semicond. Mater. (Zitat 7), S. 188 (α -Sn.).
46. BUSCH, G. & WINKLER, H.: Helv. Phys. Acta, **26**, 395 (1953). (Mg_2Sn , Mg_3Sb_2 , ZnSb , In Sb und ähnliche Halbleiter.)
47. CASTELLAN, G. W. & SEITZ, F.: Semiconducting Materials (Zitat 7) S. 8. (Abtrennarbeit von den Störstellen im Si.)
48. CONWELL, E. M.: Phys. Rev., **88**, 1379 (1952). (Theorie der Elektronenstreuung bei hohen Feldstärken.)
49. CONWELL, E. & WEISSKOPF, V. F.: Phys. Rev., **69**, 258 (1946); **77**, 388 (1950). (Theorie der Elektronenstreuung an geladenen Störstellen.)
50. DARBY, J., HATTON, J. & ROLLIN, B. V.: Proc. Phys. Soc., A **63**, 1181 (1950). (Supraleitung von PbS mit Pb-Überschuß.)
51. DEBYE, P. P. & CONWELL, E. M.: Phys. Rev., **87**, 1131 (1952). (Hall-Effekt von Ge.)
52. DEXTER, D. L. & SEITZ, F.: Phys. Rev., **86**, 964 (1952). (Einfluß von Versetzungen auf die Elektronenbeweglichkeit.)
53. DIESTEL, R.: Zs. Naturforsch., **8a**, 453 (1953). (Thermokraft und Hall-Effekt von Se.)
54. DRESSNANDT, H.: Zs. f. Phys., **115**, 369 (1940). (CuO .)
- 54a. DUNLAP, W. C.: Phys. Rev. **79**, 286 (1950). (Beweglichkeit in p-Ge.)
55. EARLE, M. D.: Phys. Rev., **61**, 56 (1942). (TiO_2 .)
56. ELLIOTT, D. S.: Phys. Rev., **5**, 53 (1915). (Mg_3Sb_2 .)
57. ENGELHARD, E.: Ann. Phys., (5) **17**, 501 (1933). (Cu_2O .)
58. ERGINSOY, C.: Phys. Rev., **79**, 1013 (1950). (Elektronenstreuung an neutralen Störstellen.)
59. FELDMANN, W.: Phys. Rev., **64**, 113 (1943). (Cu_2O .)
60. FLOOD, H. & SORUM, H.: Tidskr. for Kjemii, Bergvesen og Metall, Nr. 5, 55 (1943). (Vanadyl-Vanadate.)
61. FOWLER, R. H.: Proc. Roy. Soc., (A) **140**, 505; **141**, 56 (1933). (Theorie der Halbleiter.)
62. FRENKEL, J.: Zs. Phys., **35**, 652 (1925). (Thermische Fehlordnung.)
63. FRIEDRICH, E.: Zs. Phys., **31**, 813 (1925). (Chemische Valenz und Leitfähigkeit.)
64. FRITSCH, O.: Ann. Phys., (5) **22**, 375 (1935). (ZnO .)
65. FRITZSCHE, H.: Science, **115**, 571 (1952). (Hall-Effekt von Te.)
66. — Zs. Phys., **133**, 422 (1952). (Einfluß von Sauerstoff auf die Leitfähigkeit von ZnO .)
67. FRÖHLICH, H.: Proc. Roy. Soc., A **160**, 230 (1937).
- FRÖHLICH, H. & MATT, N. F.: Proc. Roy. Soc. (London), A **171**, 496 (1939).
- FRÖHLICH, H., PELZER, H. & ZIENAU, S.: Phil. Mag., **41**, 221 (1950). (Beweglichkeit von Elektronen in Ionenkristallen.)
68. FUKUROI, T., TANUMA, S. & TOBIDAWA, S.: Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., A **1**, 365, 373 (1949); **2**, 233, 238 (1950); **4**, 353 (1952). (Galvanomagnetische Effekte am Te.)

69. FULLER, C. S. & STRUTHES, J. D.: Phys. Rev., **87**, 526 (1952). (Cu in Ge wirkt als Akzeptor.)
70. GENSCHE, Ch. & HAUFFE, K.: Zs. phys. Chem., **196**, 427 (1951). (Oxydationsgeschwindigkeit von Zn-Legierungen.)
71. GLASER, A.: Jb. d. AEG-Forsch.Inst., **4**, 135 (1936). (Physik der Gasentladungen.)
72. GREMMELMAYER, R. & MADELUNG, O.: Zs. Naturf., **8a**, 333 (1953). (Einkristalle aus III-V-Verbindungen.)
73. GUDDEN, B.: Erlanger Berichte, **62**, 289 (1930). (Störleitung in Halbleitern.)
74. GUDDEN, B. & POHL, R. W.: Zs. f. Phys., **21**, 1 (1923). (Positiver Ersatzstrom bei der lichtelektrischen Leitung.)
75. GUDDEN, B. & SCHOTTKY, W.: Zs. techn. Phys., **16**, 323 (1935). (Tunnelhaftleitung.)
76. GUNDERMANN, J. & WAGNER, C.: Zs. phys. Chem., (B) **37**, 155 (1937).
GUNDERMANN, J., HAUFFE, K. & WAGNER, C.: Zs. phys. Chem., (B) **37**, 148 (1937). (Cu_2O .)
77. HAHN, E. E.: Journ. Appl. Phys., **22**, 855 (1951). (ZnO .)
78. HAUFFE, K.: Ann. Phys., (6) **8**, 201 (1950). (Fehlordnung und Platzwechselvorgänge in elektronenleitenden Mischphasen.)
79. HAUFFE, K. & BLOCK, J.: Zs. phys. Chem., **196**, 438 (1951). (Sauerstoffdruck-Abhängigkeit der Leitfähigkeit von Mischoxyden.)
80. — — Zs. phys. Chem., **198**, 232 (1951). (Störstellen-Eigenleitung von Cr_2O_3 .)
81. HAUFFE, K. & VIERK, A. L.: Zs. phys. Chem., **196**, 160 (1950). (ZnO mit Zusätzen.)
82. HAYNES, J. R. & SHOCKLEY, W.: Phys. Rev., **75**, 691 (1949); **81**, 835 (1951). (Laufzeitmessungen an Elektronen in Ge.)
83. — — Report of a conference on Strength of Solids, S. 151 (London; Physical Soc. 1948); Phys. Rev., **82**, 935 (1951). (Laufzeitmessungen an Elektronen in AgCl .)
84. HEILAND, G.: Zs. Phys., **132**, 354, 367 (1952). (Leitfähigkeitsänderungen von ZnO bei Elektronenbestrahlung.)
85. HEISENBERG, W.: Ann. Phys., (5) **10**, 888 (1931). (Anomaler Hall-Effekt.)
86. HENNINGER, F. P.: Ann. Phys., (5) **28**, 245, (1937). (B.)
87. HILSCH, R.: Naturwiss., **27**, 489 (1939).
HILSCH, R. & POHL, R. W.: Zs. Phys., **111**, 399 (1938). (Steuerung von Elektronenströmen in einem Dreielektrodenkristall und ein Modell einer Sperrschicht.)
88. HINTENBERGER, H.: Zs. f. Phys., **119**, 1 (1942); Zs. f. Naturf., **1**, 13 (1946). (PbS .)
89. HINTENBERGER, H., JUSTI, E. & SCHULTZ, H.: Phys. Vhdlg., **2**, 60 (1951). (Supraleitung von PbS mit Pb -Überschuß.)
90. HIPPEL, A. v.: J. Chem. Phys., **16**, 373 (1948). (Struktur und Leitfähigkeit der Elemente in der VIb-Gruppe des Periodischen Systems.)
91. HOGARTH, C. A.: Phil. Mag., **39**, 260 (1948); Nature, **161**, 60 (1948); Zs. f. phys. Chem., **198**, 30 (1951). (Abhängigkeit der Thermokraft von Sauerstoffdruck.)
92. HOLMES, R. M. & ALLEN, H. W.: Phys. Rev., **55**, 593 (1939). (Druckeinfluß auf die Leitfähigkeit von Se.)
93. HORTON, C. W.: J. Appl. Phys., **22**, 364 (1951) (BN).
94. HUNG, C. S.: Phys. Rev., **79**, 727 (1950).
HUNG, C. S. & GLIESSMAN, J. R.: Phys. Rev., **79**, 726 (1950). (Leitfähigkeit und Hall-Effekt von Ge bei tiefen Temperaturen.)
95. HÜTTIG, F.: Fortschr. d. Physik und Chemie, **18**, 5 (1924). (Gesetz der konstanten Proportionen als Grenzgesetz im Festkörper.)

96. INTEMANN, K. & STÖCKMANN, F.: Zs. f. Phys., **131**, 10 (1951). (Hall-Effekt von ZnO .)
97. JAMES, H. M. & LARK-HOROVITZ, K.: Zs. phys. Chem., **198**, 107 (1951). (Fehlordnung von Ge.)
98. JOFFÉ, A. W.: J. Techn. Phys. UdSSR, **18**, 1498 (1948). („Doppelsperrschichten“.)
99. JOHNSON, G. H. & WEYL, W. A.: ONR Technical Report Nr. 25 (1951). (TiO_2 mit Zusätzen.)
100. JOHNSON, V. A.: Phys. Rev., **77**, 760 (1950). (Elektronenstreuung in Kristallen.)
101. JUSÉ, W. P. & KURTSCHATOW, B. W.: Phys. Zs. d. Sowj. Un., **2**, 453 (1932). (Cu_2O .)
102. JUSTI, E. & LAUTZ, G.: Zs. Naturforsch., **7a**, 191, 602 (1952); Abh. d. Braunschweiger Wiss. Ges., **4**, 107 (1952). (Halbleitung in den Systemen Mg-Sn und Cd-Sb.)
103. JUSTI, E. & SCHULTZ, H.: Zs. Naturf., **8a**, 149 (1953). (Supraleitung von PbS kann noch nicht sicher nachgewiesen werden.)
104. KAISER, W., COLLINS, R. C. & FAN, H. Y.: Naturwiss., **40**, 479 (1953). (Absorptionsspektrum von p-Ge.)
105. KENDALL, J. T.: Proc. Phys. Soc. B., **63**, 821 (1950). ($\alpha\text{-Sn}$.)
106. — J. Chem. Phys., **21**, 821 (1953). (SiC .)
107. KLINK, C. C. & MAURER, R. J.: Phys. Rev., **76**, 179 (1949); **81**, 124 (1951). (Elektronenbeweglichkeit im Diamant.)
108. KOCH, W.: Forsch. u. Fortschr., **26**, (3. Sonderheft), 15 (1951). (Analogie zwischen Randschicht und Gasentladungen.)
109. KOOPS, C. G.: Phys. Rev., **83**, 121 (1951). (Nachweis von Inhomogenitäten durch Wechselstrommessungen.)
110. LARK-HOROVITZ, K.: NDRC-Report 14—585 (1945). (Ge.)
111. — Electrical Eng., **68**, 1047 (1949). (Bericht über Halbleiter, speziell Ge.)
112. LARK-HOROVITZ, K., MIDDELTON, A. E., MILLER, E. P. & WATERSTEIN, I.: Phys. Rev., **69**, 258 (1946). (Ge mit drei- und fünfwertigen Zusätzen.)
113. LARK-HOROVITZ, K.: Semiconducting Materials (Zitat 7) S. 47. (Beschluß von Ge mit Nucleonen.)
114. LASHOF, Th. W.: J. Chem. Phys., **11**, 196 (1943). (PbCrO_4 .)
- 114a. LAWRENCE, R.: Phys. Rev. **89**, 1295 (1953). (Haftstellen in Ge.)
115. LAUTZ, G.: Zs. Naturforsch., **8a**, 361 (1953). (Theorie der Thermokraft von Halbleitern.)
116. LEHOVEC, K.: Zs. f. Naturf., **1**, 258 (1946); **2a**, 398 (1947); Phys. Rev., **74**, 463 (1948). (Theorie des Sperrschicht-Photoeffekts.)
117. LEPSIUS, R. & ASUNMAA, S. K.: Naturwiss., **39**, 491 (1952). (Periodisches System geordnet nach Quantenzahlen.)
118. MAURER, R. J.: J. Chem. Phys., **13**, 321 (1945). (CuJ .)
119. METTE, H. & PICK, H.: Zs. Phys., **134**, 566 (1953). (Elektronenleitung in Anthrazen.)
120. MEYER, W.: Zs. Phys., **85**, 278 (1933). (Chemie und Leitungsmechanismus von Halbleitern.)
121. MEYER, W. & NELDEL, H.: Zs. techn. Phys., **18**, 588 (1937); Phys. Zs., **38**, 1014 (1937). (Störstellenkonzentration und Abtrennarbeit.)
122. MILLER, P. H. & TAYLOR, J.: Phys. Rev., **76**, 179 (1949). (Ge, Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit.)
123. MITCHELL, E. W. J.: Proc. Phys. Soc. (London), B **65**, 154 (1952). (Streuung an neutralen Störstellen in oxydischen Halbleitern.)

124. MIZUSHIMA, S. & OKADA, J.: Phys. Rev., **82**, 94 (1951). (Graphit.)
125. MOLLWO, E.: Ann. Phys., (6) **3**, 230 (1948).
MOLLWO, E. & STÖCKMANN, F.: Ann. Phys., (6) **3**, 240 (1948). (Lichtelektrische Leitung an ZnO.)
126. MOLLWO, E.: Zs. phys. Chem., **198**, 258 (1951). (Lichtelektrische Leitung in ZnO bei Grundgitter-Absorption.)
127. MOSS, T. S.: Proc. Phys. Soc., B **63**, 167 (1950); A **64**, 590 (1951). (Langwellige Grenze der lichtelektrischen Leitung.)
128. — Proc. Phys. Soc., B **63**, 982 (1950). (Mg_3Sb_2 .)
129. MOTT, N. F.: Proc. Roy. Soc., **171**, 281 (1939). (Theorie des Sperrschichtphotoeffekts.)
130. — Proc. Phys. Soc., A **62**, 416 (1949). (Oxyde mit teilweise gefüllten d-Schalen der Kationen.)
131. MROZOWSKI, S.: Phys. Rev., **77**, 838 (1950); **85**, 609 (1952); **86**, 1056 (1952). (Graphit.)
132. NAGEL, K. & WAGNER, C.: Zs. phys. Chem., (B) **25**, 71 (1934). (CuJ .)
133. NORBURY, A. L.: Trans. Far. Soc., **16**, 570 (1921). (Leitfähigkeit von Verbindungen A_2B , die im Antifluoritgitter kristallisieren.)
134. PEARSON, G. L. & BARDEEN, J.: Phys. Rev., **75**, 865 (1949). (Si mit B- und P-Zusätzen.)
135. PEARSON, G. L., HAYNES, J. R. & SHOCKLEY, W.: Phys. Rev., **78**, 295 (1950); **81**, 835 (1951). (Vergleich der verschiedenen Methoden zur Beweglichkeitsmessung im Ge.)
136. PEARSON, G. L. & TANNENBAUM, M.: Phys. Rev., **90**, 153 (1953). (Elektronenbeweglichkeit in JnSb .)
137. POGANSKI, S.: Zs. Phys., **134**, 469 (1953). (Zwischenschichten in Sperrschicht-Gleichrichtern.)
138. REYNOLDS, J. M., HEMSTREET, H. W. & LEINHARDT, T. E.: Phys. Rev., **91**, 1152 (1953). (Graphit.)
139. ROBERTSON, W. D. & UHLIG, H. H.: American Institute of Min., **15**, 7 Techn. Publ. Nr. **2468**, 11 (1948). (Mg_2Sn und Mg_2Pb .)
140. RYDER, E. J. & SHOCKLEY, W.: Phys. Rev., **75**, 310 (1949). (Inversionsschicht im Ge.)
141. — Phys. Rev., **82**, 330 (1951). (Abweichung vom Ohmschen Gesetz bei Ge.)
142. SCAFF, J. H. & THEUERER, H. C.: NDRC-Report 14—585, **24** (1945); J. Met., **189**, 59 (1951). (Thermische Fehlstellen im Ge.)
143. SCANLON, W. W. & LARK-HOROVITZ, K.: Purdue Progress Report 1, 12, 1946. (Hall-Effekt von Te.)
144. SCHAROWSKI, E.: Zs. Phys., **135**, 318 (1953). (Elektrische und optische Eigenschaften von ZnO -Einkristallen.)
145. SCHOTTKY, W.: Zs. phys. Chem., (B) **29**, 335 (1935). (Thermische Fehlordnung von Ionenkristallen.)
146. — Zs. techn. Phys., **16**, 512 (1935). (Durchlaßrichtung von Sperrschicht-Gleichrichtern.)
147. — Zs. Elektrochem., **45**, 52 (1939). (Statistische Behandlung der Fehlordnungszustände in Kristallen.)
148. — Naturw., **26**, 843 (1938); Zs. f. Phys., **114**, 367 (1937); Phys. Zs., **41**, 570 (1940); Zs. f. Phys., **118**, 539 (1941).

- SCHOTTKY, W. & SPENKE, E.: Wiss. Veröffentlichungen d. Siemens-Konzern, **18**, 225 (1939). (Theorie der Sperrschicht-Gleichrichter.)
149. SCHOTTKY, W.: Zs. Naturforsch., **8a**, 457 (1953). (Tunnelhaftleitung in Se.)
150. SEILER, K., GEIST, D., KELLER, E. & BLANK, K.: Naturwiss., **40**, 56 (1953). (Bei einwandfreien Versuchsbedingungen ist keine thermische Umwandlung von reinem n-Ge in p-Ge möglich.)
151. SEITZ, F.: Phys. Rev., **73**, 549 (1948). (Elektronenbeweglichkeit in Isolatoren.)
152. SHOCKLEY, W.: Bell Syst. Techn. J., **30**, 990 (1951). (Abweichungen vom Ohmschen Gesetz in Ge bei hohen Feldstärken.)
153. SHOCKLEY, W. & BARDEEN, J.: Phys. Rev., **77**, 407 (1950); **78**, 173 (1950). (Beweglichkeit in einatomigen Halbleitern.)
154. SHOCKLEY, W., SPARKS, M. & TEAL, G. K.: Phys. Rev., **83**, 151 (1951). (Der p-n-Transistor.)
155. SHUZE, V. P., MOCKAU, I. V. & RUIVKIN, S. M.: J. Techn. Phys., **18**, 1494 (1948). (Lichtelektrische Leitung von ZnSb u. Mg₃Sb₂.)
156. SITTEL, K.: Umschau, **51**, 326 (1951). (Bericht über organische Halbleiter.)
157. SLATER, J. C.: Phys. Rev., **76**, 1592 (1949). (Elektronen in gestörten Gittern.)
158. SLICHTER, W. P. & KOLB, E. D.: Phys. Rev., **87**, 527 (1952). (Thermische Umwandlung von n- in p-Ge durch Cu.)
159. SPENKE, E.: Zs. Phys., **126**, 67 (1949). (Theorie der Sperrschicht-Gleichrichter.)
160. STÖCKMANN, F.: Zs. f. Phys., **127**, 563 (1950). (ZnO.)
161. — Forschungen und Fortschritte, **26**, (3. Sonderheft) 29 (1950). (Photochemische Zersetzung von ZnO.)
162. — Zs. phys. Chem., **198**, 215 (1951). (Das atomistische Bild und das Bändermodell.)
163. STUKE, J.: Dissertation Göttingen 1947. (Ge.)
164. SUHRMANN, R. & KANGRO, CL.: Naturwiss., **40**, 137 (1953). (Elektrische Leitfähigkeit der Systeme K—Sb, Cs—Sb, K—Jn und Cs—Jn.)
165. TISCHER, G.: Diplom-Arbeit Erlangen 1951. (ZnO.)
166. VERWEY, E. J., HAAYMAN, P. W. & ROMELJN, F. C.: J. Chem. Phys., **15**, 181 (1947). (Spinelle.)
167. VERWEY, E. J. W., HAAYMAN, P. W., ROMELJN, F. C. & OSTERHOUT, G. W. van: Philips Research-Report, **5**, 173 (1950). (Valenzhalbleiter.)
168. VESSEM, J. C. v. & MOLEMAN, C. P.: Innsbrucker Tagung (Zitat 16). (Herstellung und Aufbau von Transistoren.)
169. VINE, B. H. & MAURER, R. J.: Zs. phys. Chem., **198**, 145 (1951). (CuJ.)
170. VOLGER, J.: Phys. Rev., **79**, 1023 (1950). (Hall-Effekt in inhomogenen Leitern.)
171. — Semiconduc.-Mater. (Zitat 7), S. 162. (La-Sr-Mischmanganite.)
172. VOLZ, H. & HAKEN, H.: Zs. phys. Chem., **198**, 61 (1951). (Zur Elektronentheorie der Kristalle.)
173. WAGNER, C.: Zs. Elektrochem., **39**, 534 (1933); Trans. Far. Soc., **34**, 851 (1938). (Oxyde, Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Sauerstoffdruck.)
174. — Zs. f. Phys. Chem., (B) **21**, 25 (1933); **32**, 447 (1936).
WAGNER, C. & GRÜNEWALD, K.: Zs. f. phys. Chem., (B) **40**, 455 (1938). (Anlaufvorgänge.)
175. WAGNER, C.: Zs. phys. Chem., (B) **21**, 42 (1933); **23**, 469 (1933). (Ag₂S.)
176. — Zs. phys. Chem., (B) **22**, 181 (1933); Phys. Zs., **36**, 721 (1935). (Fehlordnung als Grundlage für Elektronen und Ionenleitung.)

177. WAGNER, C. & KOCH, E.: Zs. phys. Chem., (B) **32**, 439 (1936). (Erklärung der Leitfähigkeit von Co_3O_4 bei hohen Temperaturen durch einen Valenzwechsel der Co-Ionen.)
 178. WAGNER, C. & SCHOTTKY, W.: Zs. phys. Chem., (B) **11**, 163 (1931). (Fehlordnung polarer Kristalle.)
 179. WEISS, H.: Zs. Phys., **132**, 335 (1952). (Lichtelektrische Leitung in ZnO bei Grundgitter-Absorption.)
 180. — Zs. Naturforsch., 8a, 463 (1953). (Leitungsmechanismus von InSb .)
 181. WELKER, H.: Zs. Naturforsch., 7a, 744 (1952); 8a, 248 (1953). (III-V-Verbindungen.)
 182. WELKER, H. & MADELUNG, O.: Zs. angew. Phys., **5**, 12 (1953). (Theorie der galvanomagnetischen Effekte bei großen Feldstärken und Beweglichkeiten.)
 183. WEYL, W. A.: ONR Technical Report Nr. 24 (1951). (Einfluß von Fremdionen auf die elektronischen Eigenschaften von Kristallen.)
 184. WILSON, A. H.: Proc. Roy. Soc., **133**, 458 (1931); **134**, 277 (1932); **136**, 487 (1932). (Theorie der Halbleiter.)
 185. WOLD, P. J.: Phys. Rev., **7**, 169 (1916). (Hall-Effekt von Te.)
-

$$100 \text{ cm} \rightarrow 10^6 \text{ g}$$

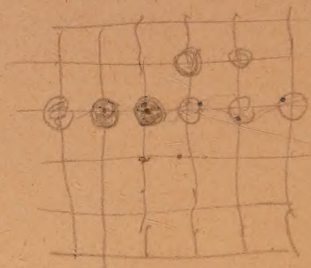
$$\frac{100}{10^6} = 4 \times 10^{-5}$$

$$4 \times 10^{-5} = 10^{-10}$$

$$\frac{2.5}{2.6} \times 10^{\frac{75}{2}} \text{ from 2}$$

$$7 \times 10^{35} = 10^3$$

$$10^{21} \times 4 \times 10^{-5} = 2.5 \times 10^{15} \text{ g} \sim \sqrt[3]{1 \times 10^{15}} \times 10^5 \text{ cm} = 1 \text{ km}$$



$$97 : 3 = 32.3$$

$$\begin{matrix} 21 & 1.6 \\ 26 & 1.0 \\ 32 & 5 \\ 31 & 160 \end{matrix}$$

$$\frac{V_1}{V_2} \cdot \frac{C_1}{C_2}$$

$$348$$

$$(NaCl)_b = NaCl + (Na)^+ + (Cl)^-$$

E. SCHWEIZERBART'SCHE VERLAGSBUCHHANDLUNG

(NÄGELE u. OBERMILLER) JOHANNESSTRASSE 3/1

1953

RINNE — BEREK

Anleitung zu optischen Untersuchungen mit dem Polarisationsmikroskop

Zweite, völlig umgearbeitete Auflage von

Prof. Dr. Max Berek †

Herausgegeben von Dr. C. H. CLAUSSEN, Dr. A. DRIESEN
und Prof. Dr. S. RÖSCH, Wetzlar

XIII, 366 Seiten, Format 21×15 cm. — Mit 285 Abbildungen,
21 Tabellen im Text und Bildnissen von F. Rinne und M. Berek. —
In Leinen gebunden DM 29. —

Der leider zu früh verstorbene Autor, Prof. Dr. M. BEREK, der viele der besprochenen Methoden während seiner jahrzehntelangen industriellen Tätigkeit selbst entwickelt hat, gibt in diesem nachgelassenen Werk eine ausgezeichnete zusammenfassende Einführung in die Polarisationsoptik, soweit sie für die Verwendung eines Polarisationsmikroskops, dessen Anwendungsbereich sich ständig erweitert, notwendig ist, und eine sehr ausführliche Zusammenstellung polarisationsoptischer Untersuchungs- und Meßmethoden. Das mit Bildern und Tabellen gut ausgestattete Buch wird daher nicht nur vom Fachmineralogen, sondern gleichermaßen von den Angehörigen aller der Disziplinen begrüßt werden, für die das Polarisationsmikroskop ein wichtiges Hilfsmittel ist,

Ein ausführlicher Prospekt mit Inhaltsübersicht wird gerne kostenlos abgegeben.

Schwefel in Schlacke und Schlackenwolle

Von Dr.-Ing. W. Fischer und Dr. rer. techn. S. Wolf

Mit 2 Figuren und 54 Tabellen im Text. — 239 Seiten. — Format 15,5×24 cm / 1951

Brotschirt DM 25.—, in Leinen gebunden DM 27.—

Die in der Fachwelt bekannten Verfasser, Dr.-Ing. Walther Fischer und Dr. rer. techn. Siegfried Wolf, wollen mit dem vorliegenden Werk unter Einbeziehung ihrer mehrjährigen eigenen Untersuchungen erstmalig einen Gesamtüberblick über „Schwefel in Schlacke und Schlackenwolle“ geben, so daß der Praktiker sich rasch über den heutigen Stand der Forschung unterrichten und seine eigenen Betriebserfahrungen entsprechend auswerten kann. Dem Forscher wird das Buch wertvolle Hinweise vermitteln, weitere Untersuchungen unter Mitberücksichtigung bisheriger Befunde auf den Nachbardisziplinen anzusetzen und zur Lösung der dringlichen Probleme beizutragen.

Die Hütten- und Stahlwerke sind an diesem Buch in gleicher Weise interessiert wie die Zement- und Glasindustrie, sowie die ganze Industrie der Wärme-, Kälte- und Schallschutzmittel, die Hersteller von Baustoffen unter Verwendung von Schwer- und Leichtbeton, Bims usw. Aber auch Großkraftwerke und Müllverwertungsbetriebe, deren Schlacken bisher nur wenig Beachtung gefunden haben, werden dem Buch Anregung und wertvolle Hinweise mannigfacher Art entnehmen. Nicht zuletzt wird der Mineraloge, Chemiker und Volkswirt mit großem Interesse sich mit dem Werk befassen.

Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen

Herausgegeben von

Prof. Dr. H. O'Daniel

Mineralogisches Institut der Universität Frankfurt a. M.

Prof. Dr. K. H. Scheumann

Mineralogisches Institut
der Universität Bonn

Prof. Dr. H. Schneiderhöhn

Mineralogisches Institut
der Universität Freiburg i. Br.

Band 86

Mit Taf. 1—38 sowie 107 Abbildungen, 29 Diagrammen und
42 Tabellen im Text und auf 11 Beilagen.

Heft 1

- Hahn, Theo: Modellbeziehungen zwischen Silikaten und Fluoberyllaten.
(Mit 9 Abbildungen und 19 Tabellen im Text) 65 S.
- Buhs, A.: Färbung und elektrische Leitfähigkeit der Zirkonvarietät Hyacinth. (Mit 8 Abbildungen und 2 Tabellen im Text) 20 S.
- Kutina, J.: Selektive Verdrängung der inneren Teile der Arsenkieskristalle usw. aus Horni Malá Upa (Ober-Kleinaupa), Riesengebirge.
(Mit 11 Abbildungen auf Taf. 1—5) 17 S.
- Borchert, H. und Baier E.: Zur Metamorphose ozeaner Gipsablagerungen. (Mit Taf. 6—10, sowie 5 Figuren und 2 Tabellen im Text) 52 S.

Heft 2

- Bültemann, H. W.: Fluoreszenzanalytische Untersuchungen an sekundären Uranmineralien. (Mit 1 Tabellenbeilage) 8 S.
- Seeliger, E.: Ein neues Vorkommen von Hutchinsonit in Wiesloch in Baden. (Mit Taf. 11—15) 16 S.
- Barić, L.: Ludlamit aus der Blei-Zinklagerstätte Stari Trg (Trepča) bei Kosovska Mitrovica (Jugoslawien) mit besonderer Berücksichtigung der Dispersionsverhältnisse seiner optischen Elemente. (Mit 6 Abbildungen sowie 8 Tabellen im Text) 32 S.
- Schürmann, H. M. E.: Massengesteine aus Ägypten. Sechzehnter Teil. — Untersuchungen des älteren und jüngeren Präkambriums im Gebiete des G. Um Tenassib, G. Samr el Abd, G. Mongul und G. Abu Marwa in der östlichen Wüste. (Mit Taf. 16—19 und 27 Textabbildungen) 64 S.
- Schriel, W.: Erzführung und Tektonik im engeren Bensberger Erzdistrikt. (Mit 14 Abbildungen und 2 Tabellen im Text sowie 5 Beilagen) 33 S.

Heft 3

- Gahm, J. und Nacken, R.: Skelettkristallbildung bei den Alkalihalogeniden, besonders beim Steinsalz. (Mit Taf. 20—32 sowie 20 Abbildungen, 5 Diagrammen und 6 Tabellen im Text) 58 S.
- Fischer, Walther: Zum Problem der Achatgenese. (Mit 13 Abbildungen auf Taf. 33—38) 26 S.
- Sproß, W.: Gefügeanalyse und tektonische Geschichte der Grube „Bayerland“ im Oberpfälzer Wald. (Mit 8 Abbildungen und 2 Tabellen im Text sowie 5 Figuren und 24 Diagrammen auf 5 Beilagen) 44 S.